

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Кафедра физической химии

К. И. Замараев

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Курс лекций

Часть 2

Второе издание, дополненное

Новосибирск
2004

ББК Г542Я73-2

УДК 544.4(075)

З 260

Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч. / Под ред. А. Г. Окунева, К. П. Брылякова; Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2004. Ч 2. 102 с.

Предназначен для слушателей курса «Химическая кинетика» факультета естественных наук. Может быть использован при самостоятельном изучении этого предмета.

Рекомендовано редакционно-издательским советом НГУ для специальностей 510500, 510600.

© Новосибирский государственный университет, 2004

Замараев Кирилл Ильич

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Курс лекций

Часть 2

Второе издание, дополненное

Ответственные редакторы
А. Г. Окунев, К. П. Брыляков

Редактор С. Д. Андреева

Компьютерная верстка
Н. А. Чистякова

Оглавление

Глава 4

Теория скоростей элементарных химических реакций	3
§ 4.1. Этапы расчета константы скорости в рамках строгой теории. Приближенные теории расчета константы скорости.....	4
§ 4.2. Потенциальная энергия реагирующей системы. Критическая энергия, энергия активации и координата реакции. Переходное состояние	7
§ 4.3. Теория столкновений	13
§ 4.4. Теория активированного комплекса.....	19
4.4.1. Статистическая формулировка теории.....	19
4.4.2. Термодинамическая формулировка теории ...	24
§ 4.5. Применение теории активированного комплекса ...	26
4.5.1. Бимолекулярные реакции.....	27
4.5.2. Тримолекулярные реакции	33
4.5.3. Мономолекулярные реакции	35
§ 4.6. Учет нарушения равновесного распределения. Теория Линдемана.....	37
§ 4.7. Кинетический изотопный эффект.....	40
§ 4.8. Туннельные эффекты в элементарных химических реакциях.....	52
4.8.1. Туннелирование ядер. Низкотемпературный предел скорости реакции. Аномально большие кинетические изотопные эффекты... ..	54
4.8.2. Туннелирование электрона. Реакции на больших расстояниях	58
§ 4.9. Спектроскопическое изучение переходного состояния	63

Глава 5

Элементарные реакции	66
§ 5.1. Активные промежуточные частицы, ведущие реакции	66
5.1.1. Атомы и свободные радикалы.....	66

5.1.2. Ионы.....	67
5.1.3. Ион-радикалы.....	68
5.1.4. Комплексы	69
§ 5.2. Основные типы элементарных реакций	71
5.2.1. Гомолитические, гетеролитические и согласованные реакции	71
5.2.2. Реакционный центр активированного комплекса.....	72
5.2.3. Реакции с двухцентровым реакционным центром (диссоциация и рекомбинация).....	73
5.2.4. Реакции с трехцентровым реакционным центром (реакции замещения, присоединения по двойной связи и элиминирования)	74
5.2.5. Реакции с четырехцентровым линейным реакционным центром (образование свободных радикалов в реакциях между насыщенными молекулами и в реакциях диссоциации с элиминированием)	76
5.2.6. Реакции с циклическим реакционным центром. Сохранение орбитальной симметрии. Метод граничных орбиталей.....	76
5.2.7. Реакция переноса электрона. Внешнесферный и внутрисферный механизмы	79
5.2.8. Элементарные реакции комплексов металлов.....	80
§ 5.3. Особенности кинетики реакций в конденсированных средах: влияние диффузии на реакцию. Клеточный эффект	85
§ 5.4. Влияние среды на элементарные реакции. Первичный и вторичный солевые эффекты. Роль диэлектрической постоянной.....	93

Глава 4

Теория скоростей элементарных химических реакций

Напомним, что элементарными реакциями называются макроскопические превращения, состоящие из однотипных элементарных актов. Элементарным актом называется каждое единичное превращение исходной, промежуточной или конечной частицы.

Наиболее распространенными типами элементарных химических реакций являются мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Если эти реакции протекают в условиях ненарушенного равновесного распределения Максвелла–Больцмана по энергиям, то их кинетика строго описывается законом действующих масс. При этом наблюдаемая константа скорости будет являться истинной константой скорости. Этим она отличается от эффективных констант скорости, т. е. кинетических констант, фигурирующих в простых кинетических уравнениях, описывающих сложные реакции, например, при использовании метода стационарных концентраций.

Для элементарных реакций, протекающих в условиях равновесного максвелл-больцмановского распределения, молекулярность элементарной реакции и ее порядок совпадают. В этих условиях мономолекулярные реакции описываются кинетическим уравнением первого порядка, бимолекулярные – уравнением второго порядка, тримолекулярные – уравнением третьего порядка.

Если реакции протекают в условиях, когда равновесное распределение по энергии нарушено, то простого соответствия между молекулярностью реакции и ее порядком может не быть. Например, скорость мономолекулярной реакции может определяться скоростью активации молекул при их соударении. В этом случае кинетика мономолекулярной реакции будет описываться уравнением второго (а не первого!) порядка. Более подробно этот эффект будет рассмотрен в § 4.6.

§ 4.1. Этапы расчета константы скорости в рамках строгой теории. Приближенные теории расчета константы скорости

Современная теория скоростей элементарных химических реакций основана на законах квантовой механики и статистической физики. Расчет константы скорости элементарной реакции в рамках современной теории состоит из следующих этапов:

1. Квантовомеханический анализ движения электронов в поле ядер. Определение полной энергии электронов в зависимости от координат ядер в ходе реакции. Построение поверхности потенциальной энергии для движения ядер в ходе реакции. Роль потенциальной энергии для такого движения играет полная энергия электронов плюс энергия кулоновского отталкивания ядер. Это квантовохимический этап расчета константы скорости реакции.

2. Описание динамики движения ядер вдоль поверхности потенциальной энергии, полученной при решении квантовохимической задачи. Расчет микроскопических констант скоростей реакций для молекул с фиксированной энергией относительного поступательного движения и с заданными квантовыми числами колебательных и вращательных степеней свободы и констант скоростей для процессов обмена энергией.

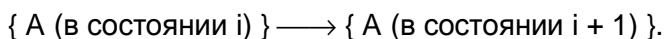
3. Анализ микрокинетических уравнений, описывающих изменение заселенностей различных квантовых уровней системы во время реакции. Выяснение степени нарушения равновесного распределения по энергии. Расчет макроскопической константы скорости реакции. Это статистический этап расчета константы скорости.

4. Описание влияния свойств среды и коллективных взаимодействий молекул на скорость реакции. Этот этап важен для описания реакций в конденсированных средах и на поверхности твердых тел.

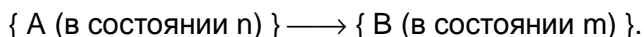
Пояснение к этапу 2 и этапу 3. Рассмотрим реакцию типа $\{A\} \longrightarrow \{B\}$. Фигурные скобки обозначают, что А и В могут быть набором разных веществ. Типичный профиль изменения потенциальной энергии реагирующей системы в ходе реакции имеет вид кривой с максимумом (рис. 4.1). На этой схеме C_i и C'_j – заселенности уровней, т. е. концентрации реагентов и продуктов в заданных квантовых состояниях.

Макроскопическая реакция является результатом последовательности микроскопических процессов трех типов:

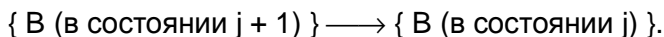
1. Микроскопических процессов обмена энергии в исходных веществах, приводящих к активации частиц исходного вещества, т. е. к приобретению им энергии $E \geq E_n$, достаточной для преодоления потенциального барьера. Это процессы типа



2. Микроскопических реакций превращения исходных частиц, находящихся в заданном квантовом состоянии, в частицы конечных продуктов, также находящиеся в заданном состоянии. Это процессы типа



3. Микроскопических процессов обмена энергии, приводящих к дезактивации конечных продуктов. Это процессы типа



Процессы обмена энергии часто называют также процессами релаксации. Например, используют термин «колебательная релаксация». Им обозначают процессы обмена энергии, приводящие к изменению квантовых чисел для колебательных степеней свободы.

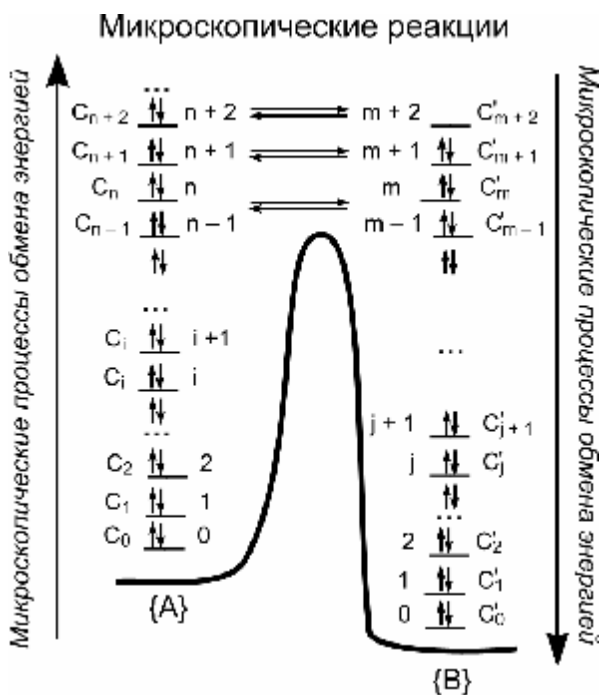


Рис. 4.1. Макроскопическая элементарная реакция как совокупность микроскопических процессов

На этапе 2 общей схемы расчета макроскопической константы скорости рассматривается кинетика каждого из указанных выше микроскопических процессов. Вычисляются константы скорости для них. Это так называемые микроскопические константы скорости. Затем решается система кинетических уравнений для всей последовательности микроскопических процессов и находятся заселенности всех уровней, т. е. функция распределения частиц по энергиям.

На этапе 3 вычисляют макроскопическую константу скорости процесса $\{A\} \longrightarrow \{B\}$ как величину, статистически усредненную по всем возможным состояниям $\{A\}$ и $\{B\}$. При этом используют функцию распределения, найденную на этапе 2.

Отметим, что детальный расчет в рамках этапов 2 и 3 необходим, только если имеются опасения, что в системе может быть нарушено равновесное максвелл-больцмановское распределение по энергиям. Одной из причин такого нарушения

может явиться сама реакция. Действительно, как видно из рис. 4.1, реакция обедняет исходные вещества и обогащает продукты реакции частицами с высокой энергией.

Если же равновесное распределение частиц по энергии не нарушено, то этапы 2 и 3 сильно упрощаются и расчет макроскопической константы скорости можно вести в рамках приближенных теорий. Важнейшими из таких приближенных теорий являются теория столкновений и теория переходного состояния (другое название последней — теория активированного комплекса). Обычно эти приближенные теории и используются большинством химиков в их практической исследовательской работе.

Более сложная строгая теория используется, как правило, только в специальных случаях, таких, например, как:

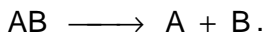
1) описание кинетики реакций в молекулярных пучках, когда реагенты избирательно обогащаются частицами, находящимися в определенных квантовых состояниях;

2) описание кинетики реакций в поле лазерного излучения, когда реагенты или продукты также могут обогащаться частицами, находящимися в определенных квантовых состояниях.

§ 4.2. Потенциальная энергия реагирующей системы. Критическая энергия, энергия активации и координата реакции. Переходное состояние

1. Критическая энергия. Расположение атомов в молекуле реагентов всегда отвечает некоторому минимуму потенциальной энергии системы. Чтобы произошел акт химической реакции, атомы должны сместиться, на что чаще всего необходимо затратить энергию.

Рассмотрим, например, реакцию диссоциации двухатомной молекулы:



Зависимость потенциальной энергии молекулы U от расстояния r_{AB} между атомами A и B описывается функцией Морзе (рис. 4.2).

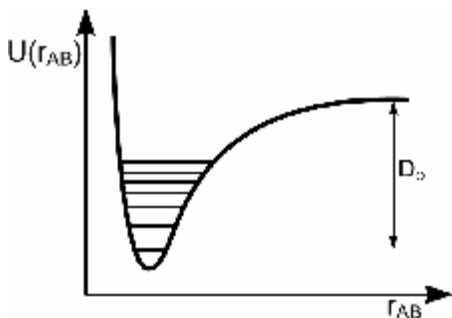
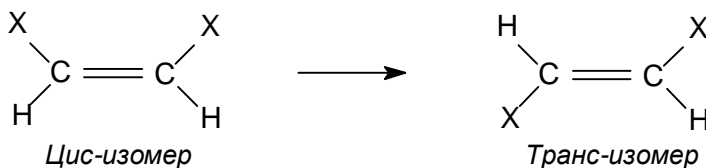


Рис. 4.2. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от расстояния между атомами

Для того чтобы молекула АВ, находящаяся на нижнем колебательном уровне, распалась, к ней необходимо подвести энергию, как минимум равную D_0 .

В качестве другого примера рассмотрим реакцию изомеризации



В этом случае элементарный химический акт состоит в повороте фрагмента $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ вокруг двойной связи $\text{C}=\text{C}$ (рис. 4.3).

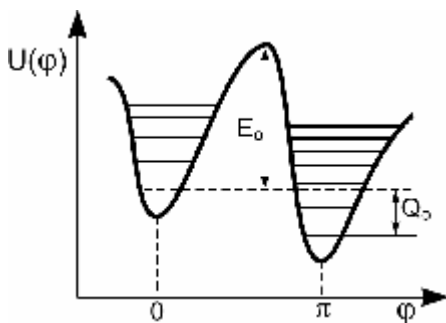


Рис. 4.3. Зависимость потенциальной энергии от угла поворота при вращении вокруг двойной связи $\text{C}=\text{C}$

Минимальная энергия, которую надо при этом затратить, будет равна потенциальному барьеру E_0 , ограничивающему вращение вокруг двойной связи.

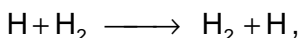
Молекуле продукта будет отвечать свой минимум потенциальной энергии. Расстояние между основными колебательными уровнями исходной молекулы и молекулы продукта будет равно тепловому эффекту реакции Q_0 при $T = 0$.

В обоих рассмотренных примерах имеется некоторая минимальная энергия, которую необходимо подвести к молекуле, чтобы она могла претерпеть химическое превращение. Эту энергию называют **критической энергией** или **пороговой энергией** химической реакции.

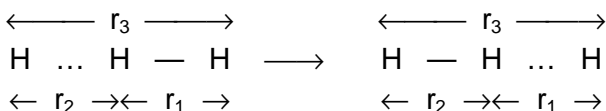
2. Координата реакции. В сложных химических реакциях не всегда можно указать конкретное расстояние (как в случае диссоциации двухатомных молекул) или угол поворота (как в реакциях цис-трансизомеризации), от которых в основном зависит потенциальная энергия реагирующей системы. В общем случае на графиках типа изображенных в п. 1 потенциальная энергия приводится как функция так называемой **координаты реакции**.

Наиболее строго понятия критической энергии и координаты реакции вводятся при рассмотрении поверхности потенциальной энергии реагирующей системы.

Рассмотрим в качестве характерного примера реакцию



в которой, например, ортоводород может превращаться в параводород. Для этой реакции были выполнены наиболее строгие квантовохимические расчеты поверхности потенциальной энергии. Эти расчеты показали, что энергетически наиболее выгодным является такое расположение атомов, когда атом Н приближается к молекуле H_2 вдоль ее оси. При этом все три атома располагаются на одной прямой:



В этом случае потенциальная энергия системы будет зависеть только от двух переменных r_1 и r_2 , поскольку $r_3 = r_1 + r_2$. Поверхность потенциальной энергии будет в этом случае трехмерной. Если построить эту поверхность $U(r_1, r_2)$ в декартовой системе координат (r_1, r_2, U) и затем спроецировать на плоскость r_1, r_2 линии пересечения поверхности $U(r_1, r_2)$ с различными плоскостями, параллельными плоскостям r_1, r_2 , то получится топографическая карта поверхности потенциальной энергии (рис. 4.4).

«Долина» в правом нижнем углу отвечает исходным веществам (долина исходных веществ).

«Долина» в левом верхнем углу отвечает конечным продуктам (долина продуктов).

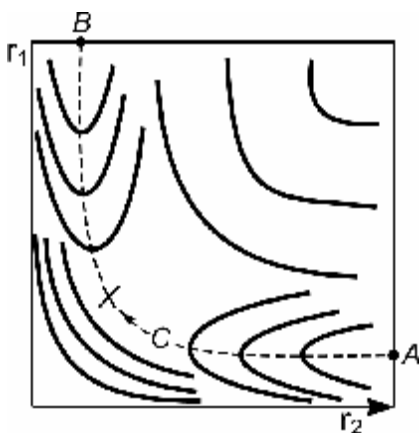


Рис. 4.4. Топографическая карта поверхности потенциальной энергии

Пунктирной линией показан энергетически наиболее выгодный путь движения системы из начального состояния в конечное. Этот путь называют **координатой реакции**. Мы обозначим координату реакции буквой q . Крестиком отмечена точка перевала, отвечающая наибольшей потенциальной энергии, преодолеваемой при движении по координате реакции. Состояние системы в этой точке получило название **переходного состояния** или **активированного комплекса**.

Если при построении потенциальной поверхности $U(r_1, r_2)$ за нуль отсчета принимается энергия исходного состояния $E(\text{H} + \text{H}_2) = 0$, то энергия переходного состояния и является критической энергией.

Пояснение к топографической карте, изображающей $U(r_1, r_2)$ (рис. 4.5, 4.6).

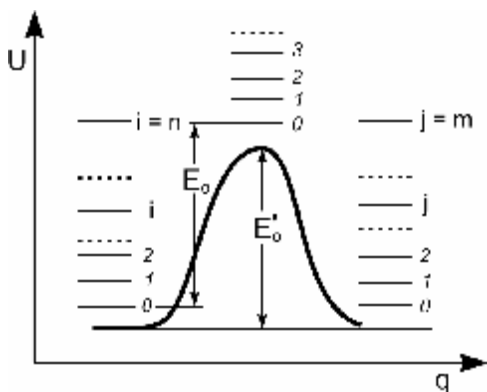


Рис. 4.5. Профиль потенциальной поверхности при движении вдоль координаты реакции

На рис. 4.5 изображен профиль потенциальной поверхности при движении вдоль координаты реакции.

На рис. 4.6 изображены профили потенциальной энергии в направлениях q' , перпендикулярных координате реакции.

Рис. 4.5 иллюстрирует также физический смысл следующих общепринятых обозначений:

E'_0 – высота потенциального барьера для реакции, E_0 – истинная энергия активации (критическая энергия при $T = 0$).

Критическая энергия E_0 при $T = 0$ не равна точно экспериментальной энергии активации E_a при $T \neq 0$. Это вызвано тем, что в реальных условиях при $T \neq 0$ в элементарных актах участвуют молекулы с различными энергиями. Экспериментальная энергия активации отражает результат усреднения по всем элементарным актам с учетом функции распределения по энергиям.

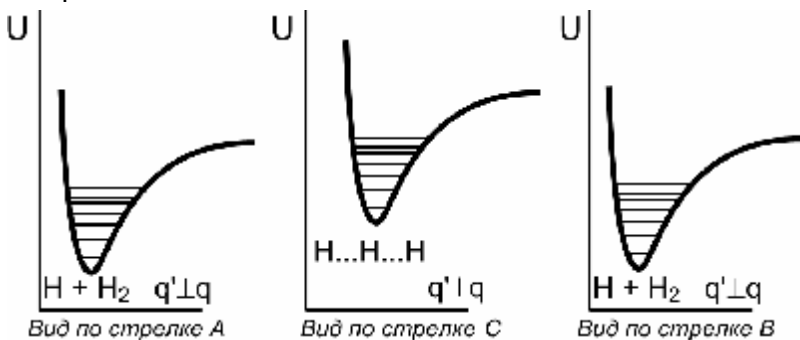


Рис. 4.6. Профили потенциальной поверхности в направлениях, перпендикулярных координате реакции (см. рис. 4.4)

3. Особенности переходного состояния. Переходное состояние неустойчиво в отношении движения вдоль координаты реакции, так как оно отвечает максимуму, а не минимуму потенциальной энергии. В отношении движений в любом другом направлении переходное состояние устойчиво, так как потенциальная энергия системы при таких движениях возрастает (см. рис. 4.6, *вид по стрелке С*).

Движение вдоль координаты реакции можно рассматривать как одномерное поступательное движение, по крайней мере на коротком прямолинейном участке на вершине барьера. Поэтому активированный комплекс можно рассматривать как обычную молекулу, у которой одна внутренняя степень свободы заменена на степень свободы поступательного движения вдоль координаты реакции.

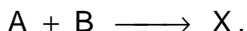
Изменение потенциальной энергии системы, соответствующее ее движению вдоль координаты реакции, изображено на рис. 4.5 этого параграфа, а изменение потенциальной энергии системы при ее движении перпендикулярно координате реакции – на рис. 4.6 данного параграфа.

Таким образом, в реакцию могут вступить только такие молекулы, которые обладают энергией, равной или превышающей некоторую критическую для данной реакции величину. Такие молекулы называют активированными. Их энергии соответствуют «хвосту» максвелл-больцмановского распределения.

Мы начнем рассмотрение теории элементарных химических реакций с простого варианта **теории столкновения**. Это приближенная теория, в которой максвелл-больцмановское распределение частиц по энергиям считается ненарушенным и, кроме того, не рассматриваются внутренние степени свободы реагирующих молекул.

§ 4.3. Теория столкновений

Рассмотрим бимолекулярную реакцию



Физически очевидно, что реакция между частицами A и B может произойти, только когда они сблизятся на короткие расстояния. Это вызвано короткодействующим характером сил, обуславливающих обменные взаимодействия между атомами.

В простейшем варианте теории столкновений принимается, что для осуществления реакции атомы должны сблизиться на расстояние, равное сумме их газокинетических радиусов. При этом молекулы рассматриваются как жесткие сферы. Если не накладывать никаких ограничений на столкновения (т. е. считать, что реакция идет при каждом столкновении), то скорость реакции может быть отождествлена с числом двойных соударений в единице объема в единицу времени.

Если предположить также, что реакция не нарушает максвелл-больцмановского распределения по энергиям, то число двойных соударений можно вычислить на основе кинетической теории газов.

Рассмотрим поток частиц B, падающих на одну частицу A. Как ясно из рис. 4.7, а, молекула B столкнется с молекулой A, если ее центр тяжести окажется в любой точке поверхности сферы S радиуса $r = r_A + r_B$.

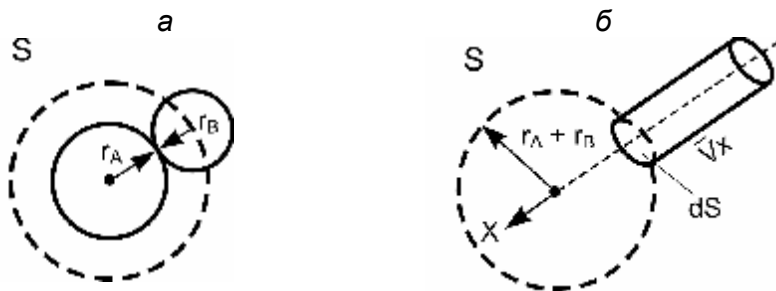


Рис. 4.7. Схематическое изображение столкновения двух молекул (а) и иллюстрация метода расчета числа таких столкновений (б)

Выделим на поверхности сферы S площадку dS , перпендикулярную произвольной оси x . Тогда за единицу времени с площадкой dS столкнутся все те молекулы B (рис. 4.7, б), которые находятся внутри цилиндра с основанием dS и высотой \bar{V}_x , где \bar{V}_x – x -компонента скорости относительного движения молекул B и A .

Действительно, путь, проходимый частицей B за время t , равен $\bar{V}_x \cdot t$, т. е. путь, проходимый за время $t = 1$, равен \bar{V}_x . Следовательно, все частицы, движущиеся в сторону частицы A и находящиеся внутри рассматриваемого цилиндра, действительно, успеют столкнуться с частицей A .

Таким образом, число столкновений с молекулами B , которое испытает в единицу времени площадка dS , равняется

$$Z'_{IB} = ds \cdot \bar{V}_x \cdot C_B.$$

Очевидно, что $ds \cdot \bar{V}_x \cdot C_B$ – полное число молекул B в рассматриваемом цилиндре.

Ясно, что число молекул B , попадающих на площадку dS в единицу времени, не должно зависеть от выбора оси x . Поэтому полное число молекул B , падающих на поверхность сферы S в единицу времени, может быть получено интегрированием по dS :

$$Z_{IB} = \int_S \bar{V}_x \cdot C_B \cdot ds = \bar{V}_x \cdot C_B \int_S ds = \bar{V}_x \cdot C_B \cdot S = 4\pi (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}_x \cdot C_B.$$

Полное число двойных столкновений между молекулами A и B в единице объема в единицу времени

$$Z_{AB} = Z_{IB} \cdot C_A = 4\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}_x \cdot C_A \cdot C_B = Z_{AB}^{(0)} \cdot C_A \cdot C_B. \quad (4.1)$$

Параметр

$$Z_{AB}^{(0)} = 4\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}_x \quad (4.2)$$

называют фактором соударений. Численно он равен числу двойных столкновений между частицами A и B в единице объема в единицу времени при $C_A = C_B = 1$.

Учтем, что, согласно молекулярно-кинетической теории, среднее значение компоненты скорости по заданному направлению равняется

$$\bar{V}_x = \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m} \right)^{1/2}.$$

Поскольку для подсчета числа столкновений между молекулами А и В надо знать скорость их **относительного** движения, то в качестве массы m в формулу для V_x надо поставить приведенную массу

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B},$$

где m_A и m_B – массы частиц А и В.

Итак, получаем

$$Z_{AB}^{(o)} = 4\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}_x = 4\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot \mu} \right)^{1/2}; \quad (4.3)$$

⇓

$$Z_{AB}^{(o)} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8 k_B T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}, \quad (4.4)$$

где \bar{V} – средняя арифметическая скорость относительного движения молекул А и В.

Нетрудно видеть, что величина

$$\sigma = \pi \cdot (r_A + r_B)^2$$

есть газокинетическое сечение столкновений между А и В (серая область на рис. 4.8). Другими словами,

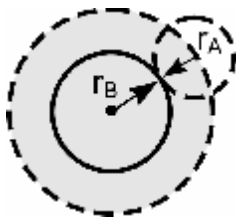


Рис. 4.8. Газокинетическое сечение столкновений между частицами А и В (серая область)

$$Z_{AB}^{(o)} = \sigma \cdot \bar{V}. \quad (4.4a)$$

До сих пор мы считали, что любое соударение А с В приводит к реакции между ними. В этих условиях скорость реакции

$$W = Z_{AB} = Z_{AB}^{(0)} \cdot C_A \cdot C_B$$

и константа скорости

$$k = Z_{AB}^{(0)}.$$

Учтем теперь, что в реакцию могут вступать не любые молекулы, а только те из них, которые обладают энергией выше пороговой энергии реакции E_0 .

Для «столкновительных комплексов» между А и В с энергией выше пороговой:

$$P = \frac{\int_{E_0}^{\infty} e^{-E/k_B T} \cdot dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/k_B T} \cdot dE} = \frac{-e^{-E/k_B T} \Big|_{E_0}^{\infty}}{-e^{-E/k_B T} \Big|_0^{\infty}} = \frac{e^{-E_0/k_B T}}{1},$$

⇓

$$P = e^{-E_0/k_B T}.$$

(Напомним, что внутренние степени свободы молекул теория столкновений не учитывает.)

Таким образом, число столкновений в единице объема в единицу времени между молекулами А и В, имеющими энергию, равную или превышающую пороговую энергию E_0 , составляет

$$Z_{AB} = Z_{AB}^{(0)} \cdot e^{-E_0/k_B T} \cdot C_A \cdot C_B.$$

Это и есть скорость реакции:

$$W = Z_{AB}.$$

Константа скорости реакции:

$$k = Z_{AB}^{(0)} \cdot e^{-E_0/k_B T}, \quad (4.5)$$

⇓

$$k = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8 k_B T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_0 / k_B T}. \quad (4.6)$$

Иначе говоря,

$$k = k_0 \cdot e^{-E_0 / k_B T},$$

где предэкспоненциальный фактор

$$k_0 = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8 k_B T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} = \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \bar{V}. \quad (4.7)$$

Как видим,

$$k_0 \sim \sqrt{T}.$$

Оценим k_0 по порядку величины:

$$\pi \cdot (r_A + r_B)^2 \approx 3 \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2 \approx 3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2,$$

$$\bar{V} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ см/с},$$

$$k_0 \approx 3 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{с} \approx 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Полученная величина для k_0 совпадает с так называемым нормальным значением предэкспоненциального фактора, найденным ранее в разд. 2.1.4 при выводе закона действующих масс для бимолекулярных реакций:

$$\begin{aligned} k_{20} &= k_{10} \cdot V^* = v \cdot V^* = 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot (2 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 = \\ &= 10^{13} \cdot 10 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3/\text{с} \approx 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}. \end{aligned}$$

Это совпадение не случайно. Оно обусловлено близостью скоростей поступательного движения молекул в газах и скоростью колебательного движения атомов в молекулах.

Действительно, скорость колебательного движения атомов:

$$\bar{V}_{\text{кол}} = l \cdot \nu \approx 0,3 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \approx 3 \cdot 10^4 \text{ см/с},$$

где l – амплитуда колебаний, ν – их частота.

При этом

$$k_{20} = v \cdot V^* \approx v \cdot r^3 = (v \cdot r) \cdot r^2 \approx \sigma \cdot \bar{V},$$

т. е.

$$k_{20} = Z_{AB}^{(0)}.$$

Анализ экспериментальных данных показывает, что для реакций атомов и некоторых реакций простых молекул и радикалов предэкспоненциальные факторы в пределах порядка величины совпадают со значениями, предсказываемыми теорией соударений.

Однако для более сложных радикалов и молекул экспериментальные значения k_0 существенно меньше, чем это следует из теории соударений.

Чтобы согласовать формулу (4.5) с экспериментальными данными, в нее вводят стерический фактор $f \leq 1$, которым учитывается тот факт, что для осуществления реакции частицы в момент столкновения должны быть должным образом ориентированы друг относительно друга:

$$k = f \cdot Z_{AB}^{(0)} \cdot \exp(-E_0/k_B T). \quad (4.8)$$

Таким образом, член $\exp(-E_0/k_B T)$ учитывает энергетические ограничения на осуществление реакции, а стерический фактор f – геометрические ограничения.

Отметим, что предэкспоненциальный множитель k_0 в теории столкновений зависит от температуры как \sqrt{T} , т. е. зависимость константы скорости от T имеет вид

$$k = A'_{k_0} \sqrt{T} \cdot \exp(-E_0/k_B T).$$

Из-за температурной зависимости k_0 при обработке экспериментальных данных не должно было бы получаться прямых в аррениусовых координатах

$$\ln k = F(1/T).$$

Однако погрешность в измерении k и небольшие температурные интервалы, в которых измеряются значения k , на практике обычно не позволяют заметить слабую температурную зависимость k_0 .

§ 4.4. Теория активированного комплекса

4.4.1. Статистическая формулировка теории

Как отмечено выше, активированный комплекс является критическим состоянием реагирующей системы, из которого она переходит в продукты реакции. Это критическое состояние отвечает наивысшей точке на поверхности потенциальной энергии системы при движении системы из области (долины) исходных веществ в область (долину) продуктов по энергетически наиболее выгодному пути (координате реакции). Как отмечено в § 4.2, активированный комплекс можно рассматривать как обычную молекулу, за исключением того, что одна из ее колебательных степеней свободы заменяется на дополнительную поступательную степень свободы, соответствующую движению вдоль координаты реакции.

Скорость химической реакции будет равна скорости мономолекулярного превращения активированных комплексов в продукты реакции

$$W = k \cdot C^{\ddagger}, \quad (4.9)$$

где C^{\ddagger} – концентрация активированных комплексов, а

$$k = \frac{1}{\tau^{\ddagger}}. \quad (4.10)$$

В этой формуле τ^{\ddagger} – среднее время жизни активированных комплексов на вершине барьера.

Если рассматривать движение активированного комплекса на вершине барьера как движение некоторой массы m^{\ddagger} вдоль координаты реакции q со средней тепловой скоростью \bar{V}_q , то время жизни активированного комплекса на вершине барьера будет

$$\tau^{\ddagger} = \frac{l^{\ddagger}}{\bar{V}_q}, \quad (4.11)$$

и

$$k = \frac{1}{\tau^\ddagger} = \frac{\bar{V}_q}{l^\ddagger}. \quad (4.12)$$

При этом скорость реакции можно записать как

$$W = \bar{V}_q \cdot \frac{C^\ddagger}{l^\ddagger}, \quad (4.13)$$

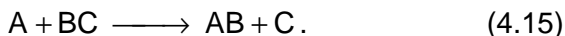
где l^\ddagger – длина прямолинейного участка на вершине барьера, соответствующая переходному комплексу. Величина l^\ddagger на первый взгляд требует более детального обсуждения. Однако в действительности такое обсуждение излишне, так как в дальнейшем она сократится.

Из молекулярно-кинетической теории газов известно, что средняя скорость одномерного движения массы m^\ddagger в одном направлении равна

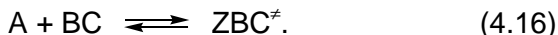
$$\bar{V}_q = \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{1/2}. \quad (4.14)$$

Для вычисления концентрации активированных комплексов C^\ddagger можно использовать простые соотношения статистической термодинамики. Это связано с тем, что теория активированного комплекса, как и теория столкновений, основана на предположении, что химическая реакция не нарушает равновесного распределения по энергиям для всех частиц, присутствующих в системе, включая активированный комплекс.

Рассмотрим в качестве примера бимолекулярную реакцию



Процесс образования активированных комплексов для этой реакции можно также записать в виде химической реакции, например,



Условие равновесия переходного комплекса с реагентами выгладит как

$$\mu_p^\ddagger - \mu_A - \mu_{BC} = 0, \quad (4.17)$$

Далее используем известное из статистической термодинамики представление химического потенциала

$$\mu_i = -RT \ln \left(\frac{Q_i}{N_i} \right) = -RT \ln \left(\frac{F_i \cdot V_i}{N_i} \right) = -RT \ln \left(\frac{F_i}{C_i} \right), \quad (4.18)$$

где Q_i – полная статистическая сумма для i -й частицы, а F_i – статистическая сумма для i -й частицы, из которой исключен объем V системы. Подставляя (4.17) в (4.18), легко найти концентрацию активированных комплексов:

$$-RT \ln \left(\frac{F_n^\ddagger}{C^\ddagger} \right) + RT \ln \left(\frac{F_A}{C_A} \right) + RT \ln \left(\frac{F_{BC}}{C_{BC}} \right) = 0; \quad (4.19)$$

$$\frac{F_n^\ddagger}{F_A F_{BC}} = \frac{C^\ddagger}{C_A C_{BC}}; \quad (4.20)$$

$$C^\ddagger = \frac{F_n^\ddagger}{F_A F_{BC}} C_A C_{BC}. \quad (4.21)$$

С учетом выражений (4.14) и (4.21) скорость реакции (4.13) можно представить в виде

$$W = \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{1/2} \frac{1}{I^\ddagger} \frac{F_n^\ddagger}{F_A F_{BC}} C_A C_{BC}. \quad (4.22)$$

Для дальнейшего рассмотрения будет удобно выделить из полной статистической суммы активированного комплекса степень свободы, соответствующую поступательному движению вдоль координаты реакции:

$$F_n^\ddagger = F^\ddagger \cdot F_q^\ddagger, \quad (4.23)$$

где F_n^\ddagger – сумма по состояниям активированного комплекса без учета одной колебательной степени свободы, а

$$F_q^\ddagger = \frac{(2\pi \cdot m^\ddagger \cdot k_B \cdot T)^{1/2} \cdot I^\ddagger}{h} \quad (4.24)$$

– поступательная статсумма, отвечающая движению активированного комплекса вдоль координаты реакции. Используя последнее выражение, для скорости реакции получаем

$$W = \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m^\ddagger} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{l^\ddagger} \cdot \frac{(2\pi \cdot m^\ddagger \cdot k_B \cdot T)^{1/2} \cdot l^\ddagger}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_{BC}} \cdot C_A \cdot C_{BC} = \quad (4.25)$$

$$= \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_{BC}} \cdot C_A \cdot C_{BC}$$

В этом выражении энергия всех состояний отсчитывается от единого нулевого уровня – энергии при абсолютном нуле температур для изолированных атомов, на которые могут продиссоциировать активированный комплекс и исходные молекулы.

Напомним, что из-за этого в колебательные суммы по состояниям входят так называемые нулевые энергии. Но, как указано в § 4.2, разность нулевых энергий активированного комплекса и исходного состояния реагентов равняется истинной энергии активации.

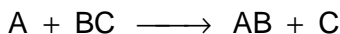
Вынесем члены с нулевыми энергиями из статсуммы. Получим

$$W = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_{BC}} \cdot e^{-E_0/k_B \cdot T} \cdot C_A \cdot C_{BC} \quad (4.26)$$

Формула (4.26) – основное уравнение теории активированного комплекса для скорости реакции.

Еще раз напомним, что в этом уравнении колебательные суммы по состояниям должны писаться без членов, содержащих нулевые энергии.

Для константы скорости рассматриваемой реакции (4.15)



получаем

$$k = \frac{W}{C_A \cdot C_{BC}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_{BC}} \cdot e^{-E_0/RT} \quad (4.27)$$

(Мы стали относить E_0 к одному молю активированного комплекса и поэтому поменяли в показателе экспоненты k_B на R .)

Для произвольной реакции выражение для константы скорости можно, очевидно, записать в виде

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.28)$$

В этой формуле по-прежнему F^\ddagger – сумма по состояниям для активированного комплекса без учета координаты реакции, а $F_{\text{исх}}$ – полная сумма по состояниям исходных веществ.

Формула (4.28) применима к реакциям любого порядка. Порядок реакции определяется числом исходных молекул, участвующих в образовании активированного комплекса. Он учитывается в статсумме $F_{\text{исх}}$, стоящей в знаменателе правой части выражения (4.28).

При выводе формул для W и k предполагалось, что все активированные комплексы, образовавшиеся из исходных веществ, превращаются в продукты реакции. В некоторых случаях это предположение может не выполняться. Поэтому в формулу (4.28) необходимо ввести некоторый коэффициент κ , который называют трансмиссионным коэффициентом:

$$k = \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.29)$$

Коэффициент κ отличается от 1 в некоторых специальных ситуациях, если при движении вдоль координаты реакции возможно просачивание сквозь барьер или возврат после прохождения вершины барьера. Однако для большинства реакций $\kappa \approx 1$.

Для вычисления κ по формуле (4.29) надо знать истинную энергию активации E_0 и строение активированного комплекса.

Знание поверхности потенциальной энергии для реагирующей системы давало бы всю необходимую информацию для вычисления константы скорости реакции. Поэтому авторы теории активированного комплекса Эйринг, Поляни и Эванс

полагали, что они создали **теорию абсолютных скоростей** реакций.

Однако даже сегодня достаточно точные поверхности потенциальной энергии могут быть построены только для небольшого количества простых реакций. Поэтому в рамках теории активированного комплекса, как и в рамках теории столкновений, можно получить сведения лишь о величине истинного предэкспоненциального множителя константы скорости. Что касается истинной энергии активации, то ее обычно приходится определять либо экспериментально, либо из корреляционных зависимостей.

4.4.2. Термодинамическая формулировка теории

Отношение статсумм $F^\ddagger / F_{\text{исх}}$ можно выразить через стандартную энергию Гиббса $\Delta G^{0\ddagger}$ образования активированного комплекса (см. формулу 6):

$$\mu_i^0 = -RT \ln \left(\frac{F_i}{C^0} \right), \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{0\ddagger} &= \mu^{0\ddagger} - \mu_A^0 - \mu_{BC}^0 = -RT \ln \left(\frac{F^\ddagger (C^0)^{n-1}}{F_{\text{исх}}} \right) = \\ &= -RT \ln \left(\frac{F^\ddagger \left(\frac{P^0}{k_B T} \right)^{n-1}}{F_{\text{исх}}} \right), \end{aligned} \quad (4.31)$$

где $n = 1, 2$ или 3 в зависимости от порядка реакции, P^0 – стандартное давление, а C^0 – соответствующая этому давлению концентрация. Отличием величины $\Delta G^{0\ddagger}$ от стандартного изменения энергии Гиббса, используемого в химической термодинамике, является то, что из нее исключен вклад от поступательного движения активированного комплекса вдоль координаты реакции.

Из выражения (4.31) получаем искомую связь между стандартной энергией Гиббса $\Delta G^{0\neq}$ образования активированного комплекса и отношением статсумм:

$$\frac{F^{\neq}}{F_{\text{исх}}} = \left(\frac{k_B T}{P^0} \right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G^{0\neq}}{RT}}. \quad (4.32)$$

Выражение (4.32), так же как и формула (4.25), содержит истинную энергию активации E_0 в неявном виде. С левой стороны равенства эта величина должна учитываться при суммировании доступных молекулам и активированному комплексу энергетических состояний, а в правой стороне равенства она входит в $\Delta G^{0\neq}$. Термодинамическим аналогом истинной энергии активации является разность внутренних энергий ΔE_0^0 для активированного комплекса и реагентов при 0 К.

Термодинамическая запись константы скорости реакции с учетом (4.32) имеет вид

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \left(\frac{k_B T}{P^0} \right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G^{0\neq}}{RT}}. \quad (4.33)$$

Как правило, наибольший интерес при анализе константы скорости реакции представляют такие параметры, как стандартные энтальпия $\Delta H^{0\neq}$ и энтропия $\Delta S^{0\neq}$ образования активированного комплекса, которые могут быть определены непосредственно из экспериментальных данных и несут информацию о структуре переходного состояния.

Для определения этих величин через аррениусовские параметры воспользуемся определением аррениусовской энергии активации

$$E = RT^2 \frac{\partial \ln(k)}{\partial T} = nRT - RT^2 \cdot \frac{\partial \left(\frac{\Delta G^{0\neq}}{T} \right)}{\partial T} = nRT + \Delta H^{0\neq}. \quad (4.34)$$

Таким образом, наблюдаемая энергия активации реакции и энтальпия образования переходного комплекса связаны простым соотношением, которое также учитывает порядок n простой реакции.

Комбинируя (4.34) и известное термодинамическое соотношение

$$\Delta G^{0\ddagger} = \Delta H^{0\ddagger} - T \cdot \Delta S^{0\ddagger} = E - nRT - T \cdot \Delta S^{0\ddagger}, \quad (4.35)$$

по формуле (4.33) получаем выражение для предэкспоненциального множителя константы скорости реакции

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{эфф}}}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \cdot \left(\frac{k_B T}{P^0} \right)^{n-1} e^n \cdot e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}} \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (4.36)$$

↓

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} \cdot \left(\frac{k_B T}{P^0} \right)^{n-1} e^n \cdot e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}} = \frac{k_B T}{h} \cdot (C^0)^{1-n} e^n \cdot e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}}. \quad (4.37)$$

Как видим, этот множитель пропорционален величине $e^{\Delta S^{0\ddagger}/R}$, где $\Delta S^{0\ddagger}$ – изменение энтропии при переходе от исходных молекул к активированному комплексу. При этом активированный комплекс надо рассматривать как обычную молекулу, за тем исключением, что он содержит на одну колебательную степень свободы меньше, чем обычная молекула. Величина $\Delta S^{0\ddagger}$ будет зависеть от выбора единиц измерения концентрации и соответственно константы скорости.

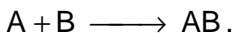
Какую именно из колебательных степеней свободы надо отбросить (т. е. какая именно из колебательных степеней свободы переходит в поступательную степень свободы движения вдоль координаты реакции), рассмотрим в следующем параграфе.

§ 4.5. Применение теории активированного комплекса

Теория активированного комплекса позволяет оценить предэкспоненциальные множители k_0 и стерические факторы f для элементарных реакций разных типов.

4.5.1. Бимолекулярные реакции

1. Начнем с рассмотрения простейшей реакции образования молекулы АВ из атомов А и В:



Считаем, что энергия, выделившаяся в ходе реакции, быстро отводится. Это справедливо, например, при протекании реакции в конденсированных средах.

Выражение для константы скорости имеет вид

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_B} \cdot e^{-E_0/RT}, \quad (4.38)$$

где

$$\begin{aligned} F_A \cdot F_B &= \frac{(2\pi \cdot m_A \cdot k_B \cdot T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{(2\pi \cdot m_B \cdot k_B \cdot T)^{3/2}}{h^3} = \\ &= \frac{(2\pi \cdot k_B \cdot T)^3}{h^6} \cdot (m_A \cdot m_B)^{3/2}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Эта статсумма исходной системы соответствует наличию трех поступательных степеней свободы у каждой из частиц А и В.

Активированный комплекс представляет собой двухатомную молекулу. У обычной двухатомной молекулы имеется $3 \cdot 2 = 6$ степеней свободы: три поступательных, две вращательных и одна колебательная. В активированном комплексе колебательная степень свободы должна быть заменена на поступательную степень свободы движения вдоль координаты реакции. Статсумма от этой поступательной степени свободы уже учтена в выражении (4.32) для k членом $\frac{k_B T}{h}$. Поэтому для статсуммы F^\ddagger активированного комплекса имеем

$$F^\ddagger = \frac{[2\pi \cdot (m_A + m_B) \cdot k_B \cdot T]^{3/2}}{1444442344443} \cdot \frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k_B \cdot T}{1442443}, \quad (4.40)$$

\bar{F}_{tr}^3
 \bar{F}_{rot}^2

где

$$I = \mu \cdot (r_A + r_B)^2 = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \cdot (r_A + r_B)^2 \quad (4.41)$$

– момент инерции активированного комплекса.

В выражении для I использованы обозначения: μ – приведенная масса активированного комплекса, $r_A + r_B$ – расстояние между атомами А и В в активированном комплексе.

Подставляя выражения (4.40) для F^\ddagger и (4.39) для $F_A \cdot F_B$ в формулу (4.38) для k , получаем

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{[2\pi \cdot (m_A + m_B)]^{3/2} \cdot (k_B \cdot T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k_B \cdot T}{h^2} \cdot \\
 &\quad \cdot \frac{h^6}{(2\pi)^3 \cdot (m_A \cdot m_B)^{3/2} (k_B \cdot T)^3} \cdot e^{-E_0/RT} = \\
 &= h^{-1-3-2+6} \cdot (k_B \cdot T)^{1+3/2+1-3} \cdot (2\pi)^{3/2+2-3} \cdot 2 \cdot (m_A + m_B)^{3/2} \cdot \frac{1}{(m_A \cdot m_B)^{3/2}} \cdot I \cdot e^{-E_0/RT} = \\
 &= (k_B \cdot T)^{1/2} \cdot 2 \cdot (2\pi)^{1/2} \cdot \mu^{-3/2} \cdot \mu \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot e^{-E_0/RT} = \\
 &= \pi \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8 k_B \cdot T}{\pi \cdot \mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_0/RT} = Z_{AB}^{(o)} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.42)
 \end{aligned}$$

Это то же самое выражение, что было получено нами для константы скорости бимолекулярной реакции в рамках теории столкновений (см. § 4.3).

Таким образом, для бимолекулярной реакции между атомами теория столкновений и теория активированного комплекса дают одинаковый результат. Однако величины $(r_A + r_B)$, входящие в выражение для k имеют несколько разный смысл для этих теорий. В теории столкновений $(r_A + r_B)$

– это сумма газокинетических радиусов частиц А и В. В теории активированного комплекса ($r_A + r_B$) – это расстояние между атомами А и В в активированном комплексе. Оно близко к межатомному расстоянию r_{AB} в молекуле продукта АВ.

2. Применим теперь теорию активированного комплекса для описания реакций с участием частиц более сложных, чем атомы. Для таких реакций теория активированного комплекса позволяет получить выражение для оценки стерического фактора f . Наиболее отчетливо смысл стерического фактора можно представить себе при приближенных оценках.

Для этого представим сумму по состояниям для любой молекулы, состоящей из n атомов, в виде

$$F = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3 \cdot \bar{F}_v^{3n-6}, \quad (4.43)$$

если молекула нелинейная, и

$$F = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_v^{3n-5}, \quad (4.44)$$

если молекула линейная. Здесь через \bar{F}_{tr} , \bar{F}_{rot} и \bar{F}_v обозначены средние геометрические значения поступательной, вращательной и колебательной статсумм, приходящиеся на одну степень свободы соответствующего движения.

Для константы скорости k имеем выражение

$$k = \frac{k_3 \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}} \cdot e^{-E_o/RT} \quad (4.45)$$

для простоты мы приняли, что трансмиссионный коэффициент $\kappa = 1$).

Константу скорости можно также представить в виде

$$k = f \cdot Z_{AB}^{(o)} \cdot e^{-E_o/RT},$$

откуда получаем, что

$$f = \frac{1}{Z_{AB}^{(o)}} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}} \cdot \frac{k_B \cdot T}{h}. \quad (4.46)$$

Выразим $Z_{AB}^{(o)}$ через величины \bar{F}_{tr} и \bar{F}_{rot} .

В п. 1 показано, что для реакции между атомами $Z_{AB}^{(o)}$ можно найти из соотношения

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_B} \cdot e^{-E_o/RT} = Z_{AB}^{(o)} \cdot e^{-E_o/RT}, \quad (4.47)$$

т. е.

$$Z_{AB}^{(o)} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^{\ddagger 3} \cdot \bar{F}_{rot}^{\ddagger 2}}{\bar{F}_A^3 \cdot \bar{F}_B^3}. \quad (4.48)$$

Полагая (при грубых оценочных расчетах) величины F_i для одинаковых степеней свободы разных частиц по порядку величины одинаковыми, получаем из соотношения (4.48), что

$$Z_{AB}^{(o)} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2}{\bar{F}_{tr}^6} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{rot}^2}{\bar{F}_{tr}^3}. \quad (4.49)$$

При обычных (не слишком высоких) температурах типичными для статсумм являются значения

$$\bar{F}_{tr} \approx 10^8 \text{ см}^{-1}, \quad \bar{F}_{rot} \approx 10 - 10^2, \quad \bar{F}_v \approx 1.$$

Подставляя в формулу (4.46) выражение (4.49) для $Z_{AB}^{(o)}$ и выражения типа (4.43) или (4.44) для статсумм активированного комплекса и исходных молекул, можно оценить значения стерического фактора f для бимолекулярных реакций между молекулами разного типа.

Случай 1. Реакция между атомом А и n-атомной линейной молекулой В, идущая через линейный активированный комплекс:

$$f = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{1}{Z_{AB}^{(o)}} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}} = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{исх}}. \quad (4.50)$$

Для $F_{исх}$ и F^\ddagger имеем

$$F_{исх} = F_A \cdot F_B = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_v^{3n-5} \approx \bar{F}_{tr}^6 \cdot \bar{F}_{rot}^2,$$

$$F^\ddagger = \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_v^{3(n+1)-5-1} \approx \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2.$$

Отсюда

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3}{\bar{F}_{\text{rot}}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2}{\bar{F}_{\text{tr}}^6 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^2} = 10^{-2} \div 10^{-4}.$$

Случай 2. Реакция между атомом А и n-атомной линейной молекулой, идущая через нелинейный активированный комплекс.

Для $F_{\text{исх}}$ и F^\ddagger имеем

$$F^\ddagger \approx \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3,$$

$$F_{\text{исх}} = \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2,$$

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3}{\bar{F}_{\text{rot}}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3}{\bar{F}_{\text{tr}}^6 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}} = 10^{-1} \div 10^{-2}.$$

Случай 3. Реакция между атомом и нелинейной n-атомной молекулой. Активированный комплекс в этом случае нелинейный.

Для F^\ddagger и $F_{\text{исх}}$ имеем

$$F^\ddagger = \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3;$$

$$F_{\text{исх}} = \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3.$$

Тогда

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3}{\bar{F}_{\text{rot}}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3}{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^2} = 10^{-2} \div 10^{-4}.$$

Случай 4. Реакция между двумя линейными молекулами, идущая через линейный активированный комплекс.

Для F^\ddagger и $F_{\text{исх}}$ имеем

$$F^\ddagger = \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2;$$

$$F_{\text{исх}} = \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2 \cdot \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2.$$

Тогда

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3}{\bar{F}_{\text{rot}}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2}{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2 \cdot \bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^4} \approx 10^{-4} \div 10^{-8}.$$

Случай 5. Реакция между двумя линейными молекулами, идущая через нелинейный активированный комплекс. В этом случае

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^3} = 10^{-3} \div 10^{-6}.$$

Случай 6. Реакция между линейной и нелинейной молекулами. В этом случае активированный комплекс нелинейный и

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^2 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^4} = 10^{-4} \div 10^{-8}.$$

Случай 7. Реакция между двумя нелинейными молекулами. В этом случае активированный комплекс нелинейный и

$$f = \frac{\bar{F}_{tr}^3}{\bar{F}_{rot}^2} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3 \cdot \bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3} = \frac{1}{\bar{F}_{rot}^5} \approx 10^{-5} \div 10^{-10}.$$

Как видим, значения стерического фактора могут изменяться от $f = 1$ для реакции между атомами до $f = 10^{-10}$ для реакций между нелинейными многоатомными молекулами. Интервал $f = 1 \div 10^{-10}$ перекрывает практически весь диапазон значений f , который до сих пор удавалось наблюдать экспериментально. В этом согласии с экспериментом – большой успех теории активированного комплекса.

До сих пор наши расчеты f носили грубо оценочный характер. Однако, рассматривая конкретные реакции и задаваясь для них конкретной структурой активированного комплекса, можно оценивать значения f со значительно большей точностью. Все же, учитывая приближенный характер теории активированного комплекса и отсутствие достаточно надежных данных о структуре активированного комплекса, вряд ли стоит требовать от этой теории большего, чем предсказание порядка величины предэкспоненциального множителя $k_0 = f \cdot Z_{AB}^{(o)}$ и стерического фактора f .

4.5.2. Тримолекулярные реакции

Теория активированного комплекса позволяет легко вычислить число тройных столкновений. Для безактивационной реакции (т. е. реакции с $E = 0$) между тремя атомами



имеем

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_A \cdot F_B \cdot F_C} = Z_{ABC}^{(0)}, \quad (4.51)$$

где $Z_{ABC}^{(0)}$ – фактор тройных столкновений, т. е. число тройных столкновений в единице объема в единицу времени при единичных концентрациях частиц A, B и C.

Общее число тройных столкновений в единице объема в единицу времени

$$Z_{ABC} = Z_{ABC}^{(0)} \cdot C_A \cdot C_B \cdot C_C.$$

Используя приближенные величины \bar{F}_{tr} , \bar{F}_{rot} и \bar{F}_v , для фактора тройных соударений имеем

$$Z_{ABC}^{(0)} = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{tr}^3 \cdot \bar{F}_{rot}^3 \cdot \bar{F}_v^2}{\bar{F}_{tr}^9} = \frac{k_3 T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^6}. \quad (4.52)$$

Учтем, что при $T = 500 \text{ K}$

$$\frac{k_B \cdot T}{h} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}} = \frac{1,38 \cdot 5}{6,62} \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1},$$

а

$$\frac{\bar{F}_{rot}^3}{\bar{F}_{tr}^6} = \frac{10^3}{10^{48}} = 10^{-45} \text{ [см}^6\text{]}.$$

(Мы рассматриваем для определенности столкновения малых молекул, поэтому принимаем значение $\bar{F}_{rot} = 10$, т. е. равное

нижней границе типичного интервала для $\bar{F}_{\text{rot}} = 10 \div 10^2$.) Тогда получаем, что

$$Z_{\text{ABC}}^{(0)} = \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{h} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{rot}}^3}{\bar{F}_{\text{tr}}^6} = 10^{13} \cdot 10^{-45} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1} = 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Это значение $Z_{\text{ABC}}^{(0)}$ в пределах точности оценок совпадает с нормальным значением предэкспоненциального множителя для тримолекулярных реакций $k_{30} \approx 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, оцененного нами в п. 3 разд. 2.1.4 из простейших соображений.

Стерический фактор для тримолекулярных реакций между частицами различного строения можно оценить тем же способом, что и для бимолекулярных реакций:

$$f = \frac{k_o}{Z_{\text{AB}}^{(0)}} = \frac{\left(\frac{k_{\text{B}} T}{h}\right) \cdot \left(\frac{F^{\ddagger}}{F_{\text{исх}}}\right)}{\left(\frac{k_{\text{B}} T}{h}\right) \cdot \left(\frac{\bar{F}_{\text{rot}}^3}{\bar{F}_{\text{tr}}^6}\right)} = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^6}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \cdot \frac{F^{\ddagger}}{F_{\text{исх}}}. \quad (4.53)$$

Например, для реакции между тремя нелинейными молекулами:

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^6}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3}{\bar{F}_{\text{tr}}^9 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^9} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^9} \approx 10^{-9} \div 10^{-18}.$$

Для реакции между двумя атомами и многоатомной нелинейной молекулой:

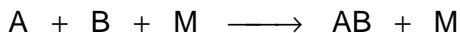
$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^6}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3}{\bar{F}_{\text{tr}}^9 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^3} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \approx 10^{-3} \div 10^{-6}.$$

Для реакции между двумя атомами и двухатомной молекулой, протекающей через линейный активированный комплекс:

$$f = \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^6}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \cdot \frac{\bar{F}_{\text{tr}}^3 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2}{\bar{F}_{\text{tr}}^9 \cdot \bar{F}_{\text{rot}}^2} = \frac{1}{\bar{F}_{\text{rot}}^3} \approx 10^{-3} \div 10^{-6}.$$

Вероятность тройных столкновений мала, поэтому в газовой фазе тримолекулярные реакции обычно играют существ-

венную роль только в тех случаях, когда их энергия активации равна нулю или мала. Примером важной тримолекулярной реакции является рекомбинация атомов А и В:



в присутствии третьей частицы М. Роль М состоит в отводе энергии от АВ, благодаря чему молекула АВ не диссоциирует назад на атомы А и В.

В жидкой фазе, где концентрации реагентов могут быть более высокими, чем в газах, тримолекулярные реакции более вероятны.

4.5.3. Мономолекулярные реакции

Мономолекулярные реакции очень распространены, особенно при высоких температурах. К ним относятся реакции распада и изомеризации молекул, свободных радикалов и ионов.

Теория активированного комплекса дает следующее выражение для константы скорости мономолекулярной реакции:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_o/RT}. \quad (4.54)$$

Оценим по порядку величины предэкспоненциальный множитель для мономолекулярной реакции:

$$k_o = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}}. \quad (4.55)$$

В выражениях для статсумм F^\ddagger и $F_{\text{исх}}$ вклады от поступательных статсумм одинаковы, так как исходная молекула и активированный комплекс имеют одинаковую массу. Моменты инерции для исходной молекулы и активированного комплекса также должны быть близки, поэтому вращательные статсуммы для них также будут близки. В результате в формуле (4.55) вклады от поступательных и вращательных статсумм в числитель и знаменатель сократятся и останутся только вклады от внутренних степеней свободы, т. е. можно записать

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F_V^\ddagger}{(F_V)_{исх}}. \quad (4.56)$$

При достаточно низких температурах, когда для всех колебательных степеней свободы выполняется условие $k_B T \ll h\nu$ и

$$F_V^\ddagger = (F_V)_{исх} \approx 1,$$

$$k_0 = \frac{k_B \cdot T}{h} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Получаем значение k_0 , равное по порядку величины частоте колебаний атомов в молекуле.

При более высоких температурах, когда условие $k_B T \ll h\nu$ не выполняется, статсуммы F_V^\ddagger и $(F_V)_{исх}$ становятся больше единицы. При этом активированный комплекс является менее жесткой структурой, чем исходная молекула. В частности, некоторые межатомные расстояния в нем могут быть длиннее, а частоты колебаний – ниже, чем в исходной молекуле. В результате может оказаться, что

$$F_V^\ddagger > (F_V)_{исх},$$

и даже

$$F_V^\ddagger \gg (F_V)_{исх}.$$

Последнее условие выполняется, например, если из-за увеличения межатомных расстояний в активированном комплексе размораживаются внутренние вращения, которые были заморожены в исходной молекуле. Замена при переходе от $(F_V)_{исх}$ к F_V^\ddagger некоторых колебательных степеней свободы в степени свободы внутреннего вращения может привести к значительному росту F_V^\ddagger по сравнению с $(F_V)_{исх}$. Этот рост может достигать $10^3 - 10^5$.

В результате k_0 для таких мономолекулярных реакций может достигать $\approx 10^{16} \div 10^{18} \text{ с}^{-1}$.

Возможны также ситуации, когда для мономолекулярных реакций трансмиссионный коэффициент $\kappa \ll 1$. В этих случаях k_0 может стать много меньше 10^{13} с^{-1} .

Однако для очень многих мономолекулярных реакций все же выполняются условия

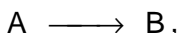
$$\frac{F_v^\#}{(F_v)_{\text{исх}}} \approx 1, \quad \kappa \approx 1 \quad \text{и} \quad k_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, для мономолекулярных реакций k_0 может быть как существенно меньше, так и существенно больше нормального значения $k_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

§ 4.6. Учет нарушения равновесного распределения. Теория Линдемана

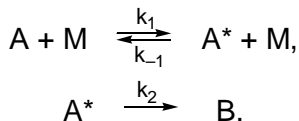
Химическая реакция может вызвать нарушение максвелл-больцмановского распределения молекул по энергиям, так как она приводит к исчезновению богатых энергией частиц реагентов и появлению дополнительного числа богатых энергией частиц продуктов.

Рассмотрим простейший случай мономолекулярной реакции



которая приводит к исчезновению из системы частицы А, обладающей энергией $E \geq E_0$, где E_0 – пороговая энергия данной реакции, но не приводит к гибели частиц А, обладающих энергией $E < E_0$.

Влияние такого нарушения равновесного распределения на скорость превращения А в В можно учесть в рамках следующей простой схемы, предложенной Линдеманом:



В этой схеме учтен тот факт, что молекула А должна сначала приобрести при столкновениях с любыми другими моле-

кулами М (в том числе и с другими молекулами А) энергию, равную или выше пороговой, и лишь затем превратиться в молекулу В. Константы скорости k_1 и k_{-1} характеризуют процессы активации и дезактивации частиц А при столкновениях, а константа скорости k_2 – процесс превращения активных частиц A^* в частицы продукта В.

Учитывая, что A^* – активные промежуточные частицы, концентрация которых очень мала, а скорость гибели велика, применим для описания реакции метод стационарных концентраций:

$$0 = \frac{dC_{A^*}}{dt} = k_1 \cdot C_A \cdot C_M - k_{-1} \cdot \bar{C}_{A^*} \cdot C_M - k_2 \cdot \bar{C}_{A^*},$$

↓

$$\bar{C}_{A^*} = \frac{k_1 \cdot C_A \cdot C_M}{k_{-1} \cdot C_M + k_2}.$$

Скорость реакции:

$$W = \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot \bar{C}_{A^*} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_M}{k_{-1} \cdot C_M + k_2} \cdot C_A = k_{\text{эф}} \cdot C_A.$$

Эффективная константа скорости:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_M}{k_{-1} \cdot C_M + k_2}.$$

В предельных случаях имеем

$$\text{при } C_M \rightarrow \infty: \quad k_{\text{эф}} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}},$$

$$\text{при } C_M \rightarrow 0: \quad k_{\text{эф}} = k_1 \cdot C_M.$$

При $C_M \rightarrow \infty$ стадии активации и дезактивации быстры и скорость реакции лимитируется процессом превращения частиц A^* в В. При $C_M \rightarrow 0$ наиболее медленной стадией является превращение А в A^* , т. е. процесс активации.

Отметим, что при больших давлениях (концентрациях), когда $k_{-1} \cdot C_M \gg k_2$, мономолекулярная реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка. Условие $k_{-1} \cdot C_M \gg k_2$ есть условие того, что реакция не нарушает равновесной концентрации частиц A^* в системе (при этом $C_{A^*} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot C_A$), и, следовательно, в этом случае можно пользоваться теорией активированного комплекса для вычисления константы скорости $k_{эф}$.

При малых давлениях, когда $k_2 \gg k_{-1} \cdot C_M$, равновесное распределение по энергиям для частиц A нарушается, так как в реакции (4.51) обратная реакция не успевает протекать из-за быстрой гибели частиц A^* по реакции (4.52). В этом случае суммарный процесс лимитируется стадией активации молекул A и мономолекулярная реакция описывается кинетическим законом второго порядка.

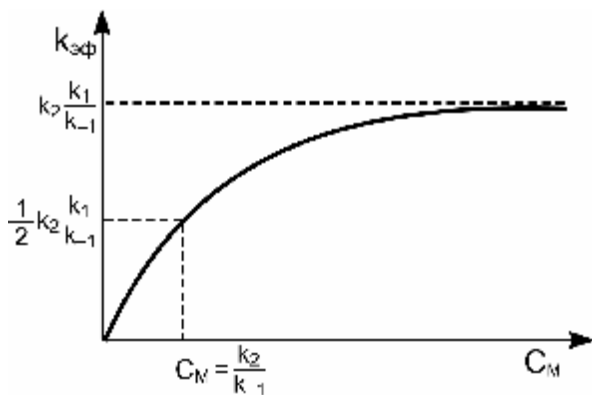


Рис. 4.9. Зависимость между эффективной константой скорости мономолекулярной реакции и концентрацией C_M (по Линдеману)

При изучении кинетики реакции в широком интервале концентраций (давлений) получим зависимость между $k_{эф}$ и C_M , представленную на рис. 4.9.

§ 4.7. Кинетический изотопный эффект

Если в частице реагирующего вещества заменить какой-нибудь из атомов на его изотоп, то константа скорости реакции изменится. Это явление называют **кинетическим изотопным эффектом**.

Мерой кинетического изотопного эффекта является отношение константы скорости реакции частицы, содержащей легкий изотоп, к константе скорости частицы, содержащей тяжелый изотоп.

I. Причины, вызывающие изотопный эффект

Причины появления изотопного эффекта можно понять, воспользовавшись теорией активированного комплекса. Согласно этой теории, константу скорости реакции можно следующим образом выразить через статсумму активированного комплекса F^\ddagger , статсумму исходных веществ $F_{\text{исх}}$ и разницу E_0 нулевых энергий активированного комплекса и исходных веществ:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F^\ddagger}{F_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_0/RT}; \quad (4.57)$$

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F_{\text{tr}}^\ddagger \cdot F_{\text{rot}}^\ddagger \cdot F_{\text{v}}^\ddagger}{(F_{\text{tr}})_{\text{исх}} \cdot (F_{\text{rot}})_{\text{исх}} \cdot (F_{\text{v}})_{\text{исх}}} \cdot e^{-E_0/RT}. \quad (4.58)$$

При изотопном замещении k может измениться по следующим причинам:

1) изменение $(F_{\text{tr}})_{\text{исх}}$ и F_{tr}^\ddagger вследствие изменения массы реагирующей частицы и массы активированного комплекса;

2) изменение $(F_{\text{rot}})_{\text{исх}}$ и F_{rot}^\ddagger вследствие изменения момента инерции реагирующей частицы и момента инерции активированного комплекса и изменения числа симметрии для реагирующей частицы;

3) изменение $(F_{\text{v}})_{\text{исх}}$ и F_{v}^\ddagger вследствие изменения частот колебаний, в которых участвует замещаемое ядро;

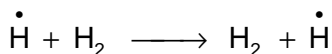
4) изменение E_0 вследствие изменения частот нулевых колебаний в реагирующей молекуле и в активированном комплексе.

Наибольший кинетический изотопный эффект наблюдается при замене атома водорода на один из его более тяжелых изотопов – дейтерий или тритий, так как при этом масса замещаемого атома возрастает в наибольшее число раз – в 2 и в 3 раза соответственно. (Для сравнения отметим, что при замене изотопа ^{12}C на изотоп ^{13}C масса возрастает менее чем на 10 %.) Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать преимущественно только изотопный эффект для атомов водорода.

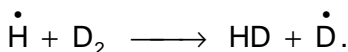
II. Классификация изотопных эффектов

Кинетические изотопные эффекты различаются по трем признакам/

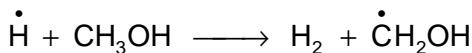
1. **Первичный** или **вторичный** изотопный эффект. **Первичным** называют эффект, наблюдаемый при изотопном замещении атома, смещения которого вносят основной вклад в координату реакции. Например:



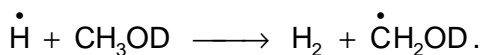
и



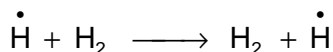
Вторичным называют эффект, наблюдаемый при изотопном замещении атома, смещения которого не вносят существенного вклада в координату реакции. Например:



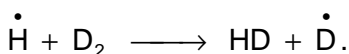
и



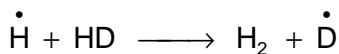
2. **Межмолекулярный** или **внутримолекулярный** изотопный эффект. **Межмолекулярным** называют эффект, наблюдаемый при изменении изотопного состава исходных частиц. Например:



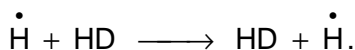
и



Внутримолекулярным называют эффект, наблюдаемый, когда исходные частицы содержат разные изотопы одного элемента, которые по-разному распределяются между продуктами. Например:

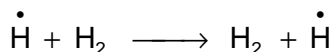


и

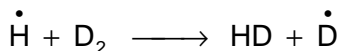


3. **Нормальный** и **обратный (аномальный)** изотопный эффект. Изотопный эффект называют **нормальным**, если константа скорости k реакции молекулы с легким изотопом больше, чем константа скорости k' реакции молекулы с более тяжелым изотопом. Если же $k' > k$, то изотопный эффект называют **обратным** или **аномальным**.

Любой наблюдаемый на практике изотопный эффект может быть классифицирован по этим трем признакам. Например, изотопный эффект в реакциях



и



является первичным, межмолекулярным и нормальным. То, что в рассматриваемом случае изотопный эффект является первичным и межмолекулярным, прямо следует из данных выше определений. То, что он является нормальным (т. е. $k > k'$), показано ниже.

III. Примеры изотопных эффектов

Обозначим через k_H и k_D константы скорости реакций частиц $A_1^{(H)}$ и $A_1^{(D)}$, содержащих соответственно легкий и тяжелый изотоп водорода. Согласно теории активированного комплекса,

$$k_H = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F_H^\ddagger}{F_{A_1^{(H)}} \cdot F_{A_2} \dots} \cdot e^{-E_0^{(H)}/RT}.$$

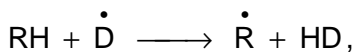
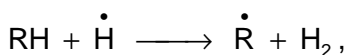
$$k_D = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{F_D^\ddagger}{F_{A_1^{(D)}} \cdot F_{A_2} \dots} \cdot e^{-E_0^{(D)}/RT}.$$

Отсюда

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{F_H^\ddagger}{F_D^\ddagger} \cdot \frac{F_{A_1^{(D)}}}{F_{A_1^{(H)}}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_0^{(H)} - E_0^{(D)})}{RT}\right). \quad (4.59)$$

Очевидно, что в последнем выражении вклады в статсумму от исходных состояний молекул A_2 и т. д., не различающихся по своему изотопному составу, сократились.

1. **Вклад поступательных степеней свободы в кинетический изотопный эффект.** Этот вклад велик только в том случае, если одним из реагентов является атом или молекула водорода. Например, для реакций



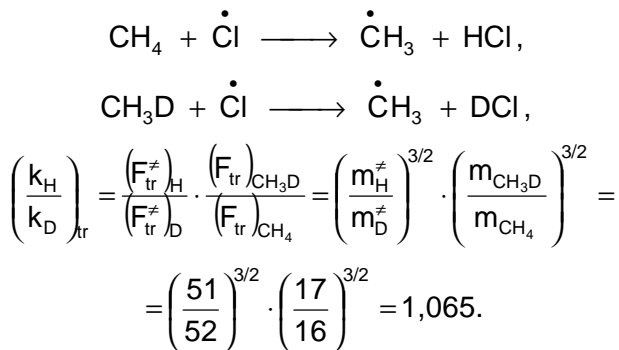
$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{tr} = \frac{(F_{tr}^\ddagger)_H}{(F_{tr}^\ddagger)_D} \cdot \frac{(F_{tr})_D}{(F_{tr})_H} \approx \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{3/2} = 2\sqrt{2} = 2,8.$$

Проводя эту оценку, мы пренебрегли различием между массами недейтерированного и дейтерированного активированных комплексов, так как из-за наличия фрагмента R, значительно более тяжелого, чем атомы H и D, масса активиро-

ванного комплекса $[R \cdots H \cdots H]^{\ddagger}$ лишь незначительно изменяется при замене одного из атомов H на атом D.

Как видим, в рассматриваемом случае кинетический изотопный эффект является **нормальным**.

Для реакций с участием частиц, более тяжелых, чем атом H или молекула H_2 , вклад поступательного движения в кинетический изотопный эффект значительно менее существен. Например, для реакций



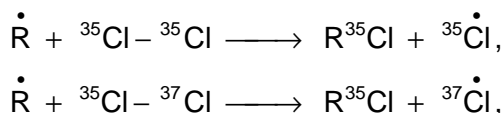
Как видим, кинетический изотопный эффект в этом случае является **нормальным**, но очень маленьким.

2. Вклад вращательных степеней свободы в изотопный эффект. Этот вклад существен в двух случаях:

а) если изотопное замещение изменяет число симметрии молекулы реагента;

б) если изотопное замещение существенно изменяет момент инерции молекулы реагента.

Изотопный эффект за счет изменения числа симметрии может быть большим для изотопного замещения как атома водорода, так и более тяжелого атома. Например, для реакций



$$\left(\frac{k_{^{35}\text{Cl}}}{k_{^{37}\text{Cl}}} \right)_{\text{rot}} = \frac{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{^{35}\text{Cl}}}{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{^{37}\text{Cl}}} \cdot \frac{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}}}{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{^{37}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}}} = 2.$$

$\begin{array}{ccc} \parallel & & \parallel \\ 1 & & 2 \end{array}$

Вновь имеем **нормальный** изотопный эффект.

При расчете мы учли, что для двухатомных молекул

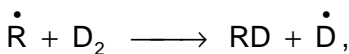
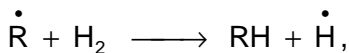
$$F_{\text{rot}} = \frac{8 \pi^2 \cdot I \cdot k_{\text{B}} \cdot T}{h^2 \cdot \sigma}.$$

Для гомоядерной молекулы $^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}$ $\sigma = 2$, а для гетероядерной молекулы $^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$ $\sigma = 1$. Поэтому

$$\frac{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}}}{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}}} = \frac{\sigma_{^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}}}{\sigma_{^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}}} \cdot \frac{I_{^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}}}{I_{^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}}} \approx 2.$$

$\begin{array}{ccc} \parallel & & \parallel \\ 2 & & 1 \end{array}$

Изотопный эффект за счет изменения момента инерции реагента существен для реакций с участием молекулы водорода. Например, для реакций



$$\left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} \right)_{\text{rot}} = \frac{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{\text{H}}}{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{\text{D}_2}} \cdot \frac{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{\text{D}_2}}{(F_{\text{rot}}^{\ddagger})_{\text{H}_2}} = \frac{\mu_{\text{D}_2}}{\mu_{\text{H}_2}} = \frac{2 \cdot 2}{2 + 2} = \frac{1 \cdot 1}{1 + 1} = 2.$$

$\begin{array}{c} \parallel \\ 1 \end{array}$

Вновь имеем пример **нормального** изотопного эффекта.

Таким образом, мы показали, что для приведенных выше реакций изотопный эффект действительно является нормальным.

3. **Вклад колебательных степеней свободы в кинетический изотопный эффект.** В первом приближении можно принять, что в активированном комплексе сохраняются все степени свободы исходной молекулы A_1 , кроме одной, которая переходит в поступательное движение вдоль координаты реакции. Обозначим частоту, соответствующую этому колебанию, через ν , а частоты остальных колебаний – через $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$. Примем для простоты, что все $\nu_i^\ddagger \approx \nu_i$, т. е. все частоты колебаний, кроме одной, при превращении исходной частицы в активированный комплекс изменяются незначительно.

В рассматриваемом случае

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_\nu &= \frac{(F_\nu^\ddagger)_H}{(F_\nu^\ddagger)_{A_1^{(H)}}} \cdot \frac{(F_\nu)_{A_1^{(D)}}}{(F_\nu)_{A_1^{(H)}}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right) = \\ &= \frac{1}{F_{A_1^{(H)}}(\nu_H)} \cdot F_{A_1^{(D)}}(\nu_D) \cdot \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right). \end{aligned} \quad (4.60)$$

Здесь ν_H и ν_D – частота ν для легкого и тяжелого изотопов водорода.

Учтем, что колебательная статсумма имеет вид

$$F_\nu(\nu) = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}. \quad (4.61)$$

Тогда

$$\left(\frac{k_H}{k_D} \right)_\nu = \frac{1 - e^{-h\nu_H/k_B T}}{1 - e^{-h\nu_D/k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right). \quad (4.62)$$

Если $h\nu \gg k_B T$, то и числитель, и знаменатель в этой формуле близки к единице. В этом случае колебательный изотопный эффект равен

$$\left(\frac{k_H}{k_D} \right)_\nu = \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right). \quad (4.63)$$

Если же $h\nu \ll k_B T$, то $e^{-h\nu/k_B T} \approx 1 - \frac{h\nu}{k_B T}$ и

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = \frac{v_H}{v_D} \cdot \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right). \quad (4.64)$$

Оценим член $\exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right)$. Для этого учтем, что

$$\begin{aligned} E_o &= N_A \cdot \left(E'_o - \frac{1}{2} \sum_i^n h\nu_i - \frac{1}{2} h\nu + \frac{1}{2} \sum_i^m h\nu_i^\ddagger \right) = \\ &= N_A \cdot \left[E'_o + \frac{1}{2} h \cdot \sum_{i=1}^n (v_i^\ddagger - v_i) - \frac{1}{2} h\nu + \frac{1}{2} h \cdot \sum_{i=1}^m v_i^\ddagger \right] \approx \\ &\approx N_A \cdot \left[E'_o - \frac{1}{2} h\nu + \frac{1}{2} h \cdot \sum_{i=1}^m v_i^\ddagger \right], \end{aligned}$$

где N_A – число Авогадро, E'_o – высота потенциального барьера для реакции (рис. 4.10).

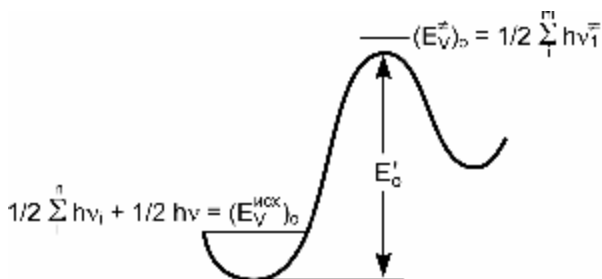


Рис. 4.10. Высота E'_o потенциального барьера для реакции и основные колебательные уровни для исходного состояния реагирующей системы и активированного комплекса

Отметим, что $m > n$, так как у активированного комплекса имеется больше степеней свободы, чем у исходной молекулы.

Уравнение поверхности потенциальной энергии, и, следовательно, высота барьера E'_o практически не зависят от изотопного состава реагентов, поэтому в выражении $E_o^{(H)} - E_o^{(D)}$ члены E'_o сократятся. При этом получим

$$E_0^{(H)} - E_0^{(D)} = N_A \cdot \left[E'_0 - \frac{1}{2} h \cdot \nu_H - E'_0 + \frac{1}{2} h \cdot \nu_D + \frac{1}{2} h \cdot \sum_{i=n+1}^m (\nu_{iH}^\ddagger - \nu_{iD}^\ddagger) \right],$$

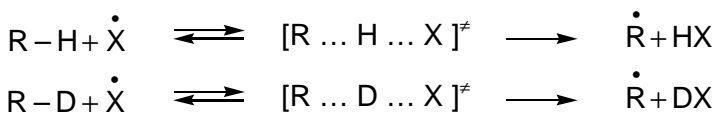
$$\Downarrow$$

$$E_0^{(H)} - E_0^{(D)} = N_A \cdot h \cdot \frac{1}{2} (\nu_D - \nu_H), \quad (4.65)$$

если

$$\sum_{i=1}^m (\nu_{iH}^\ddagger - \nu_{iD}^\ddagger) \ll (\nu_D - \nu_H).$$

Рассмотрим в качестве примера реакции, в которых разрываются связи R–H и R–D:



В этом случае ν_H и ν_D – это частоты колебаний по связям C–H и C–D. Учтем, что частота колебаний обратно пропорциональна квадратному корню из приведенной массы колеблющихся частиц. Тогда

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} = \frac{\nu_{RH}}{\nu_{RD}} = \sqrt{\frac{\mu_{RD}}{\mu_{RH}}} = \frac{m_R \cdot m_D}{m_R + m_D} \cdot \sqrt{\frac{m_R + m_H}{m_R \cdot m_H}} \approx \sqrt{\frac{m_D}{m_H}} = \sqrt{2}.$$

При выводе мы учли, что $m_R \gg m_H$, поэтому $m_R + m_H \approx m_R + m_D$:

$$E_0^{(H)} - E_0^{(D)} = \frac{N_A}{2} \cdot h \cdot (\nu_{RD} - \nu_{RH}) = \frac{N_A}{2} \cdot h \cdot \nu_{RH} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1 \right) =$$

$$(4.66)$$

$$= -0,15 \cdot h \cdot \nu_{RH} \cdot N_A.$$

Оценим величину $-0,15 \cdot h \cdot \nu_{RH} \cdot N_A$ для реакции, где $RH=CH_4$. В этом случае

$$v_{RH} \approx 3000 \text{ см}^{-1} = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{с}} \cdot 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \approx 10^{14} \text{ с}^{-1},$$

↓

$$0,15 \cdot h \cdot v_{RH} = 0,15 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} = 10^{-20} \text{ Дж},$$

$$\begin{aligned} 0,15 \cdot h \cdot v_{RH} \cdot N_A &= 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ Дж / моль} = \\ &= 6020 \text{ Дж / моль} = 6,02 \text{ кДж / моль}. \end{aligned}$$

При комнатной температуре Аррениусовский множитель

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right) &= \exp\left(+\frac{0,15 N_A \cdot h \cdot v_H}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{6,02 \cdot 1000}{8,31 \cdot 300}\right) \approx \\ &\approx \exp\left(\frac{10}{4}\right) \approx \exp(2,5) \approx 10. \end{aligned}$$

Таким образом, при $h \cdot v \gg T_B \cdot k$

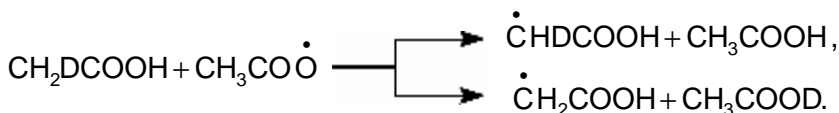
$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right) = \exp\left(+\frac{0,15 N_A \cdot h \cdot v_H}{RT}\right) \approx 10, \quad (4.67)$$

а при $h \cdot v \ll T_B \cdot k$

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = \frac{v_H}{v_D} \cdot \exp\left(-\frac{0,15 h \cdot v_H}{k_3 \cdot T}\right) = \frac{v_H}{v_D} = \sqrt{2}. \quad (4.68)$$

Как видим, в обоих случаях изотопный эффект является нормальным.

4. Пример внутримолекулярного изотопного эффекта.
Рассмотрим реакцию



В этом случае изотопные эффекты от поступательных и вращательных степеней свободы несущественны, и надо учесть

лишь вклад от колебательных степеней свободы. Для разрываемых связей C–H и C–D выполняется условие $h \cdot \nu \gg T_B \cdot k$.

Поэтому $F_V^\ddagger = 1$ и при расчете $(k_H/k_D)_V$ достаточно учесть лишь аррениусовский член:

$$\frac{k_H}{k_D} = \left(\frac{k_H}{k_D} \right)_V = \exp \left(- \frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT} \right).$$

Учтем, что в рассматриваемом случае

$$E_o^{(H)} - E_o^{(D)} = (E'_o - E'_o) - [(E_v^{(o)})_{\text{исх}} - (E_v^{(o)})_{\text{исх}}] + \\ + \left(\frac{1}{2} h \cdot \nu_{\text{CD}}^\ddagger - \frac{1}{2} h \cdot \nu_{\text{CH}}^\ddagger \right) \cdot N_A = -0,15 h \cdot \nu_{\text{CH}}^\ddagger \cdot N_A,$$

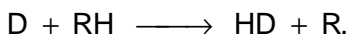
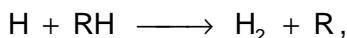
⇓

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp (+0,15 N_A h \cdot \nu_{\text{CH}}^\ddagger).$$

Вновь имеем нормальный изотопный эффект.

Как показал эксперимент, для данной реакции при 120 °C $k_H/k_D = 8,3$.

5. Пример аномального изотопного эффекта. Рассмотрим реакции



В этом случае

$$\left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{\text{tr}} = \left(\frac{m_D}{m_H} \right)^{3/2} = 2 \sqrt{2} = 2,8,$$

$$\left(\frac{k_H}{k_D} \right)_{\text{rot}} \approx 1$$

и

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = \exp\left(-\frac{(E_o^{(H)} - E_o^{(D)})}{RT}\right)$$

(мы рассматриваем случай, когда $h \cdot \nu_i^\ddagger \gg T_B \cdot k$).

Но

$$E_o^{(H)} - E_o^{(D)} = (E'_o - E') - [(E_v^{(o)})_{\text{исх}} - (E_v^{(o)})_{\text{исп}}] + \frac{hN_A}{2} \cdot \sum_i [(v_i^\ddagger)_H - (v_i^\ddagger)_D] > 0$$

⇓

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v < 1.$$

Как видим, для поступательных степеней свободы изотопный эффект является **нормальным**. Для вращательных степеней свободы он практически отсутствует, а для колебательных степеней свободы является **обратным (аномальным)**.

Суммарный изотопный эффект

$$\left(\frac{k_H}{k_D}\right) = \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{tr}} \cdot \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_{\text{rot}} \cdot \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v = 2,8 \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v$$

может быть как больше 1, так и меньше 1, в зависимости от абсолютного значения $\left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v$:

$$\frac{k_H}{k_D} > 1 \quad \text{при} \quad \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v > \frac{1}{2,8}$$

и

$$\frac{k_H}{k_D} < 1 \quad \text{при} \quad \left(\frac{k_H}{k_D}\right)_v < \frac{1}{2,8}.$$

Отметим, что измерение кинетического изотопного эффекта очень часто используется для того, чтобы выяснить, какие именно из атомов водорода в реагентах активно участвуют в перегруппировке атомов, отвечающей за лимитирующую стадию реакции.

§ 4.8. Туннельные эффекты в элементарных химических реакциях

Согласно квантовой механике, частицы достаточно малой массы способны преодолевать потенциальный барьер не только путем прохождения над ним (для этого частицам нужно приобрести энергию, превышающую высоту барьера), но и путем туннелирования сквозь барьер. В последнем случае энергия туннелирующей частицы будет меньше высоты барьера. Схематически это можно изобразить следующим образом:

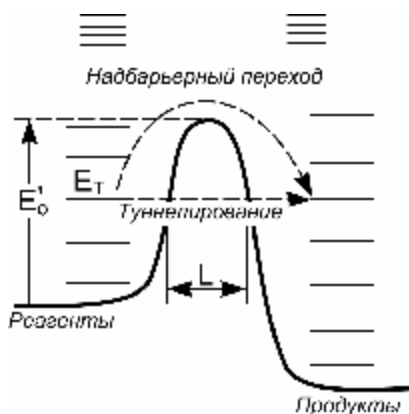


Рис. 4.11. Схематическое изображение надбарьерного перехода и процесса туннелирования частиц сквозь потенциальный барьер

Вероятность протуннелировать в единицу времени сквозь потенциальный барьер следующим образом зависит от высоты барьера E_0' , его ширины L , массы туннелирующей частицы m , ее энергии E_T и частоты ν ее ударов о стенку барьера:

$$W(L) = \nu \cdot \exp(-2\alpha L), \quad (4.69)$$

где

$$\alpha = \gamma \sqrt{\frac{2m(E_0' - E_T)}{h^2}}. \quad (4.70)$$

В выражении для α коэффициент $\gamma \approx 1$ учитывает конкретную форму барьера.

Величину

$$P = \exp(-2 \alpha L) \quad (4.71)$$

называют прозрачностью барьера. По своему физическому смыслу P – это вероятность туннельного перехода при единичном ударе частицы о стенку барьера.

Отметим, что величина

$$a = \frac{1}{\alpha} \quad (4.72)$$

имеет размерность длины. По физическому смыслу она представляет собой характеристическое расстояние затухания волновой функции туннелирующей частицы в области барьера.

С учетом замены (4.72) выражений (4.69) и (4.71) можно переписать в виде

$$W(L) = v \cdot \exp\left(-\frac{2L}{a}\right) \quad (4.69a)$$

и

$$P = \exp\left(-\frac{2L}{a}\right). \quad (4.71a)$$

Из формул (4.69) и (4.71) видно, что вероятность туннелирования тем больше, чем меньше масса частицы и чем ниже и уже барьер. Причем зависимость W от m , V и L – экспоненциальная, т. е. очень резкая. Учитывая столь резкую зависимость вероятности туннелирования от массы, целесообразно рассмотреть порознь эффекты, вызываемые туннелированием более тяжелых частиц – атомных ядер и более легкой частицы – электрона.

4.8.1. Туннелирование ядер. Низкотемпературный предел скорости реакции. Аномально большие кинетические изотопные эффекты

Вследствие большой массы атомных ядер они могут туннелировать в ходе химических реакций на расстояния, не превышающие $0.01 \div 0,1 \text{ \AA}$. Однако туннелирование даже на столь малое расстояние может приводить к существенным эффектам. Важнейшими из них являются изменение траектории движения системы по поверхности потенциальной энергии, уменьшение энергии активации реакции и необычно большие изотопные эффекты. Рассмотрим эти эффекты.

1. Из рис. 4.12 видна возможность **изменения траектории движения системы атом A + двухатомная молекула BC по поверхности потенциальной энергии** благодаря туннелированию. Отметим, что подбарьерная траектория, по которой система движется путем туннелирования, проходит ниже точки перевала с энергией E'_0 . Таким образом, энергия активации при движении вдоль такой траектории будет меньше классической энергии активации.

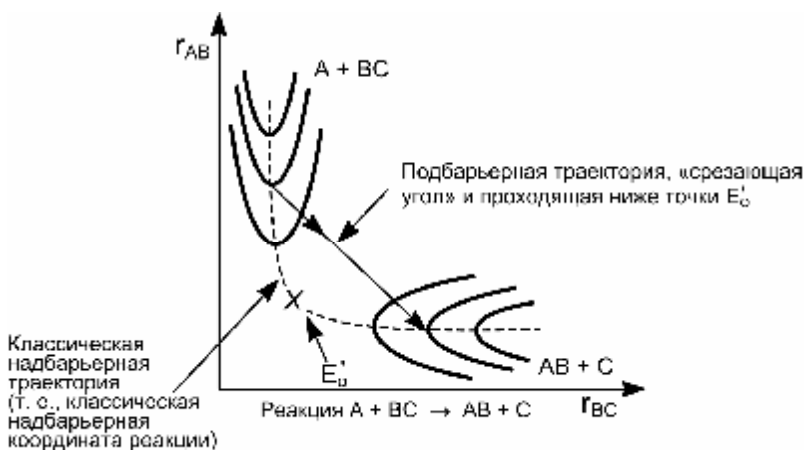


Рис. 4.12. Изменение траектории движения системы $A + BC$ по поверхности потенциальной энергии благодаря туннелированию

2. Снижение энергии активации при туннелировании ядер можно грубо оценить из следующих соображений.

Пусть в отсутствие туннелирования энергия активации равняется высоте барьера E'_0 . Для простоты мы пренебрегли вкладами в энергию активации от энергий нулевых колебаний реагентов и активированного комплекса (см. рис. 4.11). А трансмиссионный коэффициент для реакции $\kappa = 1$. Тогда константу скорости реакции можно записать в виде

$$k = k_0 \cdot e^{-E'_0/RT},$$

где k_0 – предэкспонент, который можно вычислить по теории активированного комплекса.

При туннелировании энергия активации равняется E_T . Тогда константу скорости реакции можно записать в виде

$$k_T = \kappa \cdot k_0 \cdot e^{-E_T/RT},$$

где трансмиссионный коэффициент

$$\kappa = P = \exp \left[-\frac{2\gamma L}{h} \sqrt{2m \cdot (E'_0 - E_T)} \right].$$

Подставляя это значение κ в формулу для k_T , получаем

$$k_T = k_0 \cdot \exp \left[-\frac{2\gamma L}{h} \sqrt{2m \cdot (E'_0 - E_T)} - \frac{E_T}{RT} \right],$$

$$\frac{k_T}{k_0} = \exp \left[-\frac{2\gamma L}{h} \sqrt{2m \cdot (E'_0 - E_T)} + \frac{E'_0 - E_T}{RT} \right] \quad (4.73)$$

(для простоты мы приняли, что значения k_0 в выражениях для k_T и k одинаковы).

Реакция пойдет по механизму туннелирования, если туннелирование будет более быстрым процессом, чем надбарьерный перенос, т. е. если будет выполнено условие $k_T > k$.

Как видим, соотношение между k и k_T зависит от температуры. При высоких температурах второй член в показателе экспоненты по модулю будет меньше первого. При этом будет выполняться условие $k_T < k$ и реакция будет идти преиму-

щественно по надбарьерной траектории. При низких температурах, напротив, первый член будет по модулю меньше второго, будет выполнено условие $k_T > k$ и реакция пойдет преимущественно по туннельному механизму. При этом наблюдаемая энергия активации E_T меньше E'_0 .

При понижении температуры условие $k_T > k$ выполняется для частиц со все меньшим значением E_T . Это означает, что реакция будет идти по туннельному механизму со все меньшей энергией активации. Очевидно, что при $T \rightarrow 0$ условие $k_T > k$ справедливо и для частиц, расположенных на самом нижнем уровне реагентов, отвечающем их нулевой энергии.

Таким образом, появление туннельного канала реакции приводит при понижении T к отклонению наблюдаемой константы скорости реакции $k_{\text{набл.}}$ от аррениусовской зависимости, как это изображено на рис. 4.13.

В предельном случае сверхнизких температур константа скорости экзотермической реакции при учете туннелирования будет стремиться не к нулю, а к некоторому конечному пределу. Величина этого предела зависит от вероятности туннелирования. Для большинства изученных до сих пор реакций это предельное значение практически неотлично от нуля.

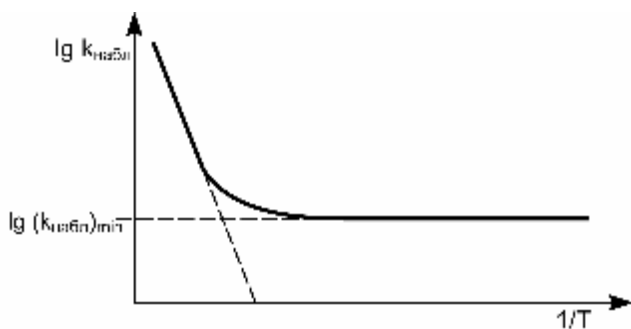
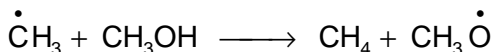


Рис. 4.13. Отклонение наблюдаемой константы скорости реакции от аррениусовской зависимости в результате появления туннельного канала реакции

Однако для ряда реакций это не так. Например, зависимость $k_{\text{набл.}}$ от T , изображенная на рис. 4.13, наблюдалась для реакции



при изменении температуры от 100 К до 13 К. При этом предельное значение характеристического времени реакции

$$\left(\tau_{\text{CH}_3} \right)_{\text{max}} = \frac{1}{(k_{\text{набл}})_{\text{min}} \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]} = 3 \cdot 10^3 \text{ с}$$

устанавливалось начиная с $T \approx 30 \text{ К}$ и оставалось неизменным при дальнейшем понижении T .

Существование конечного низкотемпературного предела для скорости химических реакций было впервые обнаружено В. И. Гольданским с сотр.

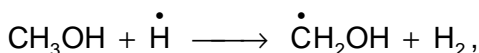
3. Аномально большие кинетические изотопные эффекты

В реакциях с туннелированием ядер такие эффекты возникают вследствие очень сильной зависимости вероятности туннелирования частицы от ее массы.

Так, для реакций переноса протона или атома Н, протекающих в жидкостях при комнатной температуре по туннельному механизму, кинетический изотопный эффект равен

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = 20 \div 30.$$

Например, скорость реакции отрыва атома водорода от метанола



протекающей при комнатной температуре в водном растворе метанола, замедляется в 20 раз при дейтерировании CH_3 -группы метанола.

Наибольшее значение туннелирование имеет в реакциях, связанных с перемещением наиболее легкого из атомных ядер – ядра водорода. По мере увеличения массы ядра вероятность туннелирования резко уменьшается. Поэтому в ходе химических реакций туннелированием ядер, более тяжелых, чем ядро водорода или дейтерия, обычно можно пренебречь.

4.8.2. Туннелирование электрона. Реакции на больших расстояниях

Масса электрона много меньше, чем масса атомных ядер. Поэтому при прочих равных условиях вероятность туннелирования для электрона значительно больше, чем для ядер. Наиболее важным эффектом, к которому приводит туннелирование электрона, является протекание химических реакций на расстояниях, существенно превышающих собственные размеры реагентов. При этом они не находятся в прямом контакте друг с другом, а могут быть разделены молекулами среды (рис. 4.14).

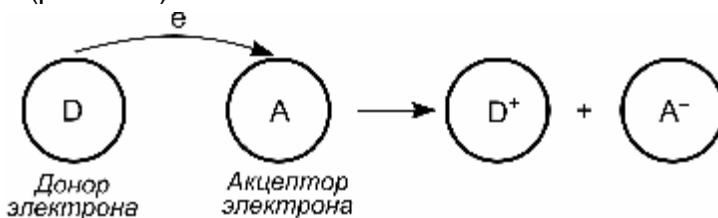


Рис. 4.14. Схематическое изображение процесса туннелирования электрона между молекулами реагентов на большое расстояние

После переноса электрона образовавшиеся частицы окисленного донора D^+ и восстановленного акцептора A^- могут вступать в дальнейшие реакции (каждый – в своей точке пространства).

Для реакций переноса электрона на большие расстояния в качестве ширины барьера для туннелирования следует взять расстояние R между молекулой – донором электрона и молекулой – акцептором электрона.

В этом случае выражение (4.69а) для вероятности туннелирования в единицу времени принимает вид

$$W(L) = W(R) = v \cdot \exp\left(-\frac{2R}{a}\right). \quad (4.74)$$

Характеристическое время туннелирования на расстояние R

$$\tau(R) = \frac{1}{W(R)} = v^{-1} \cdot \exp\left(\frac{2R}{a}\right). \quad (4.75)$$

Расстояние R_t , на которое электрон протуннелирует за время t , можно оценить из соотношения

$$\begin{aligned} W(R_t) \cdot t &= 1, \\ \Downarrow \\ t \cdot v \exp\left(-\frac{2R_t}{a}\right) &= 1, \\ \Downarrow \\ R_t &= \frac{a}{2} \ln vt. \end{aligned} \quad (4.76)$$

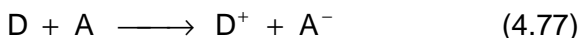
Как видим, R_t логарифмически изменяется во времени. То, что величина R_t имеет физический смысл расстояния туннелирования за время t , видно из следующих соображений. При $R = R_t$ выполняется соотношение $W(R) \cdot t = 1$. Ввиду экспоненциальной, т. е. очень резкой зависимости W от R , для всех $R < R_t$ выполняется условие $W(R) \cdot t \gg 1$. Таким образом, вероятность вступить в реакцию за время t практически равна 1. По той же причине для всех $R > R_t$ выполняется условие $W(R) \cdot t \ll 1$, т. е. вероятность вступить в реакцию за время t практически равна нулю. Следовательно, R_t по своему физическому смыслу действительно является расстоянием туннелирования за время t .

Оценим величину R_t по порядку величины. Примем $a \approx 1 \text{ \AA}$ – характерный размер затухания волновой функции электрона с расстоянием, $v \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$ – характерная частота движения электронов в молекуле. Тогда

$$R_t = \frac{a}{2} \ln vt = \frac{a}{2} \cdot 2,3 \lg vt \approx \lg 10^{15} t = \begin{cases} 12 \text{ \AA} & \text{при } t = 10^{-3} \text{ с}, \\ 15 \text{ \AA} & \text{при } t = 1 \text{ с}, \\ 18 \text{ \AA} & \text{при } t = 10^3 \text{ с}. \end{cases}$$

Многие туннельные реакции переноса электрона имеют энергию активации, равную или близкую к нулю. Кроме того, для их осуществления не является необходимым предварительное сближение реагентов D и A благодаря диффузии. Поэтому такие реакции могут в принципе протекать с заметной скоростью при очень низкой температуре (такой, например, как 77 К – температура кипения жидкого азота, или даже 4,2 К – температура кипения жидкого гелия), когда диффузионное движение реагентов практически отсутствует. При этом конкретный вид кинетических кривых для туннельной реакции переноса электрона зависит от характера распределения реагирующих частиц D и A по расстояниям R и может существенно отличаться от классической кинетики мономолекулярной, бимолекулярной и тримолекулярной элементарных реакций.

В качестве типичного примера рассмотрим кинетику туннельной реакции



при простейшем прямоугольном распределении пар реагентов D...A по расстоянию R, изображенном на рис. 4.15. На этом рисунке $f(R)$ – это функция распределения пар D...A по расстояниям, равная

$$f(R) = \begin{cases} \frac{C_{D...A}^{(0)}}{R_2 - R_1} & \text{при } R_2 \geq R \geq R_1, \\ 0 & \text{при } R < R_1 \text{ и } R > R_2. \end{cases} \quad (4.78)$$

В выражении (4.73) $C_{D...A}^{(0)}$ – начальная концентрация пар реагентов D...A; R_1 , R_2 – минимальное и максимальное возможное расстояние между D и A; R_t – расстояние туннелирования электрона, задаваемое формулой (4.76).

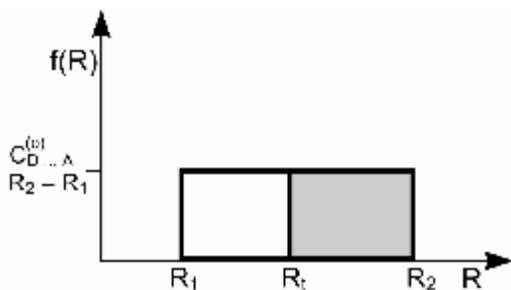


Рис. 4.15. Прямоугольная функция распределения пар D...A по расстоянию R

Минимальное расстояние R_1 в распределении (4.78) связано с экспериментальными ограничениями, возникающими при изучении туннельных реакций. Действительно, регистрация кинетики процесса возможна только спустя некоторое время t_{\min} после образования пар реагентов. При этом все пары, в которых реагенты находились на расстоянии $R < R_1$, уже прореагировали.

Кинетическую кривую можно рассчитать, заметив, что на рис. 4.15 площади прямоугольников с основаниями $R_2 - R_1$ и $R_2 - R_t$ равняются соответственно начальной концентрации $C_{D...A}^{(0)}$ пар D...A и их концентрации $C_{D...A}^{(t)}$ в момент времени t . Площадь прямоугольника с основанием $R_t - R_1$ равняется концентрации $C_{D...A}^{(0)} - C_{D...A}^{(t)}$ пар, прореагировавших к моменту времени t .

Для отношения $\frac{C_{D...A}^{(t)}}{C_{D...A}^{(0)}}$ с учетом формулы (4.76) имеем

$$\frac{C_{D...A}^{(t)}}{C_{D...A}^{(0)}} = \frac{R_2 - R_t}{R_2 - R_1} = \frac{R_2}{R_2 - R_1} - \frac{a}{2(R_2 - R_1)} \ln vt = A - B \ln vt, \quad (4.79)$$

где

$$A = \frac{R_2}{R_2 - R_1} \quad \text{и} \quad B = \frac{a}{2(R_2 - R_1)}.$$

Как видим, кинетическая кривая для рассмотренной реакции спрямляется в координатах концентрация–логарифм времени (рис. 4.16), в то время как для классической бимолекулярной реакции

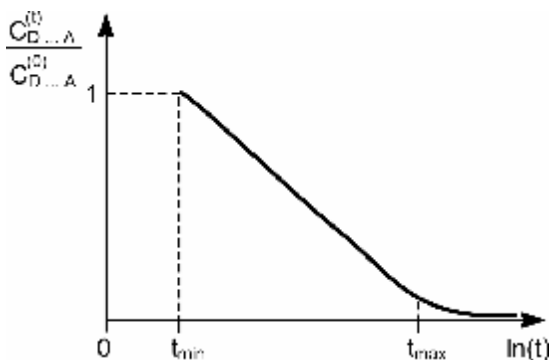


Рис. 4.16. Кинетическая кривая туннельной реакции (4.71) при прямоугольном распределении пар реагентов D...A по расстоянию R

при парном распределении реагентов спрямляющими являются координаты «логарифм концентрации – время» (см. разд. 2.3.2, случай 2). При этом реакция практически заканчивается при

$$t_{\max} = \frac{1}{v} \exp\left(\frac{2R_2}{a}\right).$$

Как показали экспериментальные исследования, способность вступать в туннельные реакции переноса электрона на большие расстояния свойственна многим веществам. Существование таких реакций открывает качественно новые возможности для осуществления окислительно-восстановительных превращений. Эти возможности широко используются в живой природе, например при фотосинтезе в растениях и бактериях.

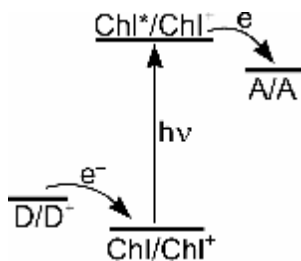


Рис. 4.17. Схематическое изображение первых стадий реакции фотосинтеза

Схематически первые стадии реакции фотосинтеза представлены на рис. 4.17.

Молекула хлорофилла Chl является катализатором фотопереноса электрона от молекулы донора D к молекуле акцептора A, находящихся на большом расстоянии друг от друга и иммобилизованных в мембранах. Электроны переносятся от возбужденной све-

том молекулы хлорофилла Chl^* к молекуле акцептора А и от молекулы донора D к ионизированной молекуле хлорофилла Chl^+ по туннельному механизму. Вследствие того что образовавшиеся сильный окислитель D^+ и восстановитель A^- пространственно разобщены, они не могут прорекомбинировать. Каждый из них вступает в свою цепь дальнейших превращений: D^+ окисляет воду с выделением O_2 , возвращаясь при этом в первоначальное состояние D, а A^- – через сложную цепь превращений восстанавливает в конечном итоге CO_2 до углеводов, возвращаясь в первоначальное состояние А.

В последнее время предприняты попытки создания организованных молекулярных систем, имитирующих фотосинтез, т. е. преобразующих энергию света в химическую энергию пары веществ – топлива (например, H_2) и окислителя (например, O_2) за счет фотохимического осуществления какой-нибудь сильно эндотермической реакции (например, разложения H_2O на H_2 и O_2).

§ 4.9. Спектроскопическое изучение переходного состояния

В начале 80-х гг. появились первые работы, посвященные прямому экспериментальному изучению активированных комплексов методом фемтосекундной лазерной фотохимии. Этот метод основан на возбуждении молекулы из ее обычного состояния в переходное состояние под действием очень коротких, длительностью порядка 10^{-15} с, импульсов света. Затем полученное таким способом переходное состояние исследуется спектроскопически также при помощи очень коротких импульсов света.

В качестве примера на двух изображенных далее рисунках приведены результаты исследования переходного состояния для диссоциации ионной молекулы Na^+I^- на атомы Na и I (Зеваил с сотр.).

Импульсом лазерного света длительностью 10^{-14} – 10^{-15} с с перестраиваемой длиной волны ($\lambda_1 = c \cdot \nu_1^{-1} = 310$ – 390 нм) возбуждалось переходное состояние $[\text{NaI}]^\ddagger$ для процесса диссоциации ионной молекулы Na^+I^- на атомы Na и I (рис. 4.18).

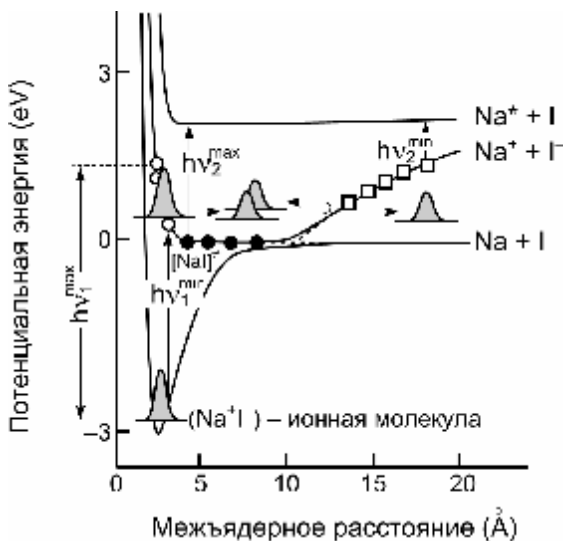


Рис. 4.18. Схематическая диаграмма движения волнового пакета в переходном состоянии $[\text{NaI}]^\ddagger$ для реакции диссоциации NaI

В переходном состоянии связь между атомами Na и I ковалентная. Далее при помощи зондирующих импульсов также длительностью 10^{-14} – 10^{-15} с и перестраиваемой длиной волны ($\lambda_2 = c \cdot \nu_2^{-1} = 590$ – 700 нм) наблюдали затухающие осцилляции волнового пакета, соответствующего колебаниям атомов в переходном состоянии. При каждом столкновении пакета со стенкой потенциальной ямы в области больших межъядерных расстояний $R_{\text{Na-I}}$ примерно 10% интенсивности пакета переходит в состояние, соответствующее диссоциации ковалентной частицы $[\text{NaI}]^\ddagger$ на свободные атомы Na и I .

Типичная зависимость интенсивности I перехода на длине волны λ_2 от времени приведена на рис. 4.19.

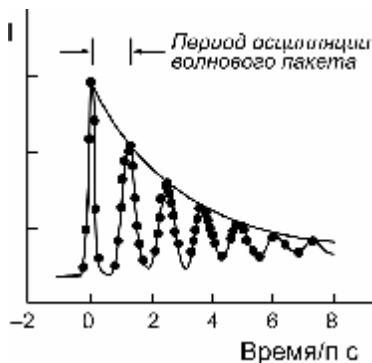


Рис. 4.19. Характерная зависимость интенсивности I перехода на длине волны λ_2 от времени

Как видим, волновой пакет испытывает затухающие колебания в потенциальной яме, соответствующей переходному состоянию. Частота этих колебаний $\sim 10^{-12}$ с, характерное время затухания около $5 \cdot 10^{-12}$ с. Потеря волновым пакетом около 10% интенсивности при каждом столкновении со стенкой потенциальной ямы в области больших R_{NaI} соответствует для реакции $\text{Na}^+\text{I}^- \longrightarrow \text{Na} + \text{I}$ значению трансмиссионного коэффициента $\kappa = 0,1$.

Глава 5

Элементарные реакции

§ 5.1. Активные промежуточные частицы, ведущие реакции

Большинство химических реакций протекает по сложным механизмам, включающим несколько стадий. Ключевую роль в протекании сложных химических реакций играют **активные промежуточные частицы**. Наиболее распространенными типами активных промежуточных частиц являются атомы, свободные радикалы, ионы, ион-радикалы и комплексы.

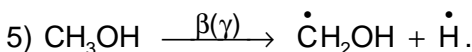
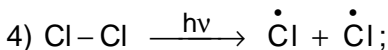
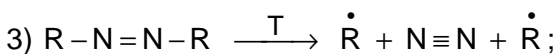
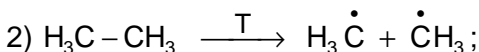
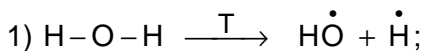
Повышенную реакционную способность этих частиц по сравнению с обычными стабильными молекулами упрощенно можно объяснить следующим образом. В реакциях между стабильными молекулами полный или частичный разрыв имеющихся химических связей в значительной мере **предшествует** образованию новых связей. Разрыв или ослабление связей требуют энергетических затрат. По этой причине энергия активации реакций между стабильными молекулами обычно велика.

В отличие от стабильных молекул, активные промежуточные частицы способны вступать в реакцию таким образом, что образование новых химических связей происходит **одновременно** с разрывом или ослаблением старых связей. Это приводит к **компенсации** в ходе элементарной химической реакции энергетических затрат на разрыв старых связей выигрышем энергии при одновременном образовании новых связей. В результате энергия активации оказывается ниже, чем для реакции между стабильными молекулами.

5.1.1. Атомы и свободные радикалы

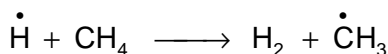
Атомы и свободные радикалы образуются при гомолитическом разрыве химических связей в результате термического возбуждения стабильных молекул или их возбуждения под действием света или проникающей радиации.

Примеры:



Характерной особенностью свободных радикалов и многих атомов является наличие у них неспаренных электронов, т. е. лишь частичная заполненность у них той орбитали, которая у стабильных молекул заполнена полностью. Из-за этой особенности свободные радикалы и атомы способны образовывать химическую связь с участием своей лишь частично заполненной орбитали практически **одновременно** с разрывом химических связей в той частице, с которой свободный радикал или атом реагирует.

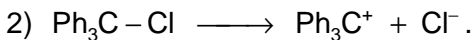
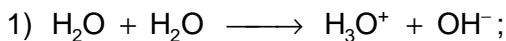
Например, в реакции



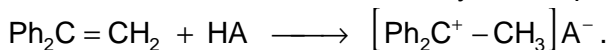
новая связь между двумя атомами H образуется одновременно с разрывом одной из связей C–H в молекуле CH₄. В результате энергия активации реакции оказывается небольшой.

5.1.2. Ионы

Ионы образуются при гетеролитической диссоциации молекул. Например:



Они могут образоваться также в результате присоединения протона или более сложного иона к молекуле. Например:



Характерной особенностью многих катионов является наличие у них **вакантной орбитали**, которая у стабильных молекул была заполнена. Благодаря наличию такой орбитали ионы, как и радикалы, способны образовывать новую химическую связь, принимая на эту орбиталь пару электронов, практически одновременно с разрывом старой связи в реагирующей молекуле.

Характерной особенностью многих анионов, напротив, является наличие у них **свободной пары электронов**, которую они могут предоставить для образования новой связи практически одновременно с разрывом старой связи.

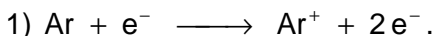
В результате ионы являются, как правило, значительно более реакционноспособными частицами, чем молекулы. Так, в газовой фазе многие экзотермические реакции с участием ионов идут практически без энергии активации. При переходе к растворам появляется энергия активации, обусловленная необходимостью перестройки сольватной оболочки реагентов в ходе реакции.

Хорошо известна также высокая реакционная способность карбониевых ионов как в мономолекулярных реакциях распада и изомеризации, так и в бимолекулярных реакциях с участием второй частицы.

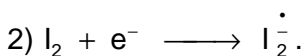
5.1.3. Ион-радикалы

Ион-радикалы могут образовываться в результате одноэлектронной ионизации молекул, присоединения к ним электрона или реакции переноса электрона.

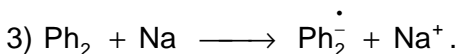
Примеры:



Это процесс ионизации атома Ar электронным ударом. Для его реализации необходимо, чтобы кинетическая энергия электрона E_k была больше потенциала ионизации аргона I: $E_k \geq I$.



Это процесс захвата термализованного электрона молекулой I_2 .



Это процесс переноса электрона.

Как правило, ион-радикалы – это чрезвычайно реакционно-способные частицы, так как они сочетают свойства сразу двух классов активных частиц: радикалов и ионов.

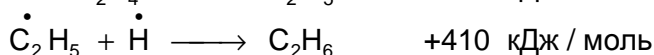
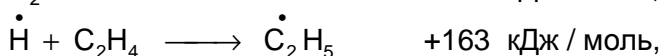
5.1.4. Комплексы

Реакционная способность молекул может возрастать при комплексообразовании по двум причинам:

1. За счет компенсации проигрыша энергии при разрыве старых химических связей образованием новых связей при комплексообразовании.

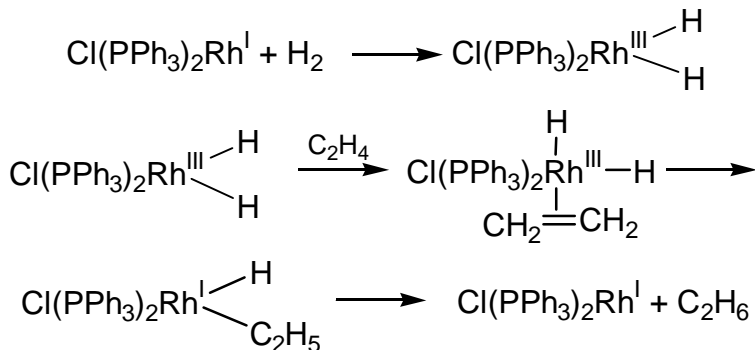
Пример. Реакция прямого гидрирования этилена водородом не идет из-за запрета по симметрии.

Радикальный процесс гидрирования



также не идет из-за огромной энергии активации сильно эндотермичной первой стадии (энергия активации $E = D$, где $D = 430 \text{ кДж / моль}$ – энергия диссоциации молекулы H_2).

Но эту реакцию легко осуществить путем активации молекулы H_2 в ее комплексе с катализатором – соединением $\text{Rh}^{(I)}$:



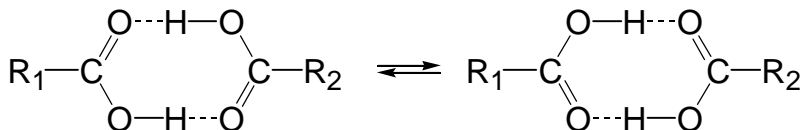
Разрыв связи в молекуле H_2 в ходе первой стадии компенсируется образованием прочных связей между атомами H и атомом Rh^{III} ($2E_{связи} \approx 100$ ккал / моль = 418 кДж / моль). Это так называемая реакция окислительного присоединения (см. также п. 8 § 5.2).

Дальнейшие перегруппировки с образованием в конечном итоге молекулы продукта C_2H_6 и регенерацией катализатора протекают с малыми энергиями активации благодаря компенсации энергии разрыва одних связей другими в комплексе катализатора с реагентами в каждой из стадий каталитического процесса. Эта компенсация обеспечивается особенностями электронного строения комплекса $Cl(PPh_3)_2Rh^I$.

2. Реакционная способность может возрасти при комплексообразовании также за счет уменьшения энтропии активации путем сближения реагентов в комплексе.

Примеры. а) Рассмотренная выше каталитическая реакция гидрирования этилена ускоряется не только благодаря взаимной компенсации энергий разрыва и образования связей, но и из-за увеличения вероятности для реагентов оказаться рядом благодаря их комплексообразованию с третьим веществом – комплексом $Cl(PPh_3)_2Rh^I$.

б) Реакция обмена протонами между двумя молекулами карбоновых кислот в их сравнительно прочном димерном комплексе



идет особенно быстро благодаря благоприятному исходному взаимному расположению функциональных групп, между которыми идет перенос протона. Если бы водородные связи, благодаря которым образовался димер, не существовали то такая благоприятная взаимная ориентация двух карбоксильных фрагментов реализовалась бы в растворе значительно реже.

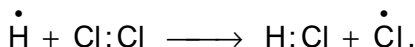
§ 5.2. Основные типы элементарных реакций

Вид кинетических закономерностей протекания элементарных реакций не зависит от того, какие частицы – молекулы, ионы, атомы, свободные радикалы или комплексы – участвуют в реакциях, каким образом и сколько связей разрывается и образуется в ходе элементарной реакции. Однако перечисленные факторы в существенной степени определяют значения константы скорости и энергии активации, а также характер влияния среды на кинетические параметры реакции.

5.2.1. Гомолитические, гетеролитические и согласованные реакции

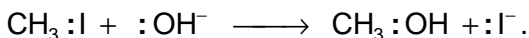
Гомолитическими называются химические реакции, сопровождающиеся разрывом некоторых из существующих и/или образованием новых электронных пар.

Пример



Гетеролитическими называют химические реакции, в которых образование и/или разрушение двухэлектронных связей идет без образования и разрыва электронных пар.

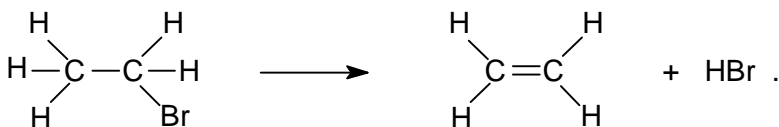
Пример



В этом случае электронная пара, с участием которой была образована разрываемая связь C–I, остается у атома иода, превращающегося в I⁻, а новая связь C–O образуется с участием неподеленной пары электронов атома O иона OH⁻.

Согласованными или **концертными** называют химические реакции, в которых происходит синхронное превращение нескольких молекулярных орбиталей в несколько новых молекулярных орбиталей.

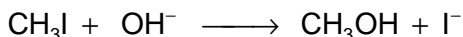
Пример



В этой реакции молекулярные орбитали, образовывавшие σ -связи С–Н и С–Вr в исходном бромистом этиле, переходят в новые молекулярные орбитали: π – орбиталь этилена и σ – орбиталь молекулы НВr. При этом нет никаких оснований говорить ни о разрыве, ни о сохранении электронных пар и тем самым классифицировать процесс как гомолитический или гетеролитический.

5.2.2. Реакционный центр активированного комплекса

В ходе рассмотренной выше реакции

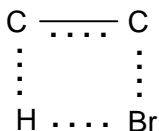


в той или иной степени изменяются все химические связи, имеющиеся в системе. Кроме того, существенно изменяются сольватные оболочки вокруг частиц – участников реакции. Тем не менее главными участниками реакции являются атомы С, I и О. Совокупность этих атомов можно рассматривать как **реакционный центр активированного комплекса**. Его изображение: $\text{I} \cdots \text{C} \cdots \text{O}$.

Реакционные центры различаются по числу формирующих их атомов. Они могут быть **двухцентровыми, трехцентровыми и т. д.** Связи между атомами в реакционном центре могут образовывать незамкнутую или замкнутую линию. В зависимости от этого активированный комплекс называют **линейным** или **циклическим**.

Для реакции CH_3I с OH^- реакционный центр активированного комплекса является линейным трехцентровым.

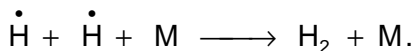
Для реакции распада $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ реакционный центр является четырехцентровым циклическим:



5.2.3. Реакции с двухцентровым реакционным центром (диссоциация и рекомбинация)

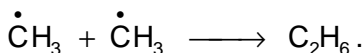
Примерами реакций, идущих через двухцентровый реакционный центр, являются реакции рекомбинации атомов и свободных радикалов и обратные им реакции диссоциации молекул.

Реакции рекомбинации атомов и свободных радикалов имеют энергии активации, близкие к нулю. Рекомбинация атомов друг с другом или с простыми свободными радикалами требует присутствия третьей частицы для отвода энергии, выделяющейся при рекомбинации. Например:



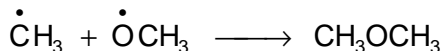
При низких давлениях М эта реакция является реакцией третьего порядка.

Рекомбинация свободных радикалов не требует третьей частицы, так как в этом случае выделившаяся энергия отводится на возбуждение внутренних степеней свободы молекулы-продукта. Например:



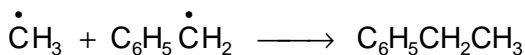
Эта реакция при любых давлениях является реакцией второго порядка.

Предэкспоненциальные множители для рекомбинации несложных радикалов имеют значение, близкое к фактору соударений. Например, для реакции



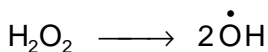
$$k_0 = 6,3 \cdot 10^{11} \text{ л / моль} \cdot \text{с}.$$

Для рекомбинации сложных радикалов стерический фактор много меньше 1 и k_0 на несколько порядков меньше фактора соударений. Например, для реакции



$$k_0 = 1,6 \cdot 10^9 \text{ л / моль} \cdot \text{с.}$$

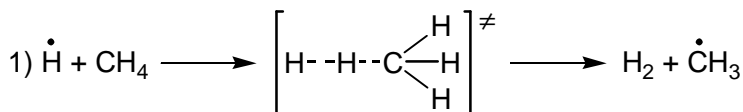
Поскольку обратная рекомбинация реакции диссоциации молекул на радикалы идет по тому же самому пути, но в противоположном направлении, то для нее тоже нет энергетического барьера и ее энергия активации близка к энергии диссоциации. Предэкспоненциальный множитель для этих реакций обычно близок к 10^{13} с^{-1} . Например, для реакции



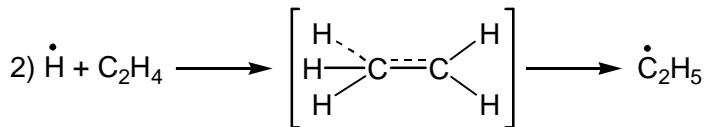
$$D_0 = 207 \text{ кДж / моль}, E = 201 \text{ кДж / моль}, k_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

5.2.4. Реакции с трехцентровым реакционным центром (реакции замещения, присоединения по двойной связи и элиминирования)

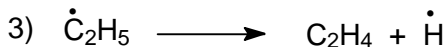
Примеры гомолитических реакций этого типа:



– реакция замещения радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ в молекуле метана атомом H;



– реакция присоединения по двойной связи;



– реакция элиминирования.

Для реакций замещения и присоединения атомов и радикалов по двойной связи наблюдается линейная корреляция между энергией активации и тепловым эффектом реакции.

Для экзотермических и эндотермических реакций эта корреляция соответственно имеет вид

$$E = A - 0,25 \cdot |Q|$$

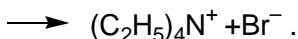
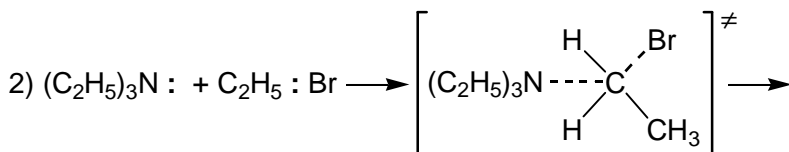
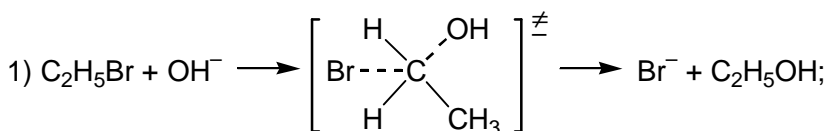
и

$$E = A + 0,75 \cdot |Q|,$$

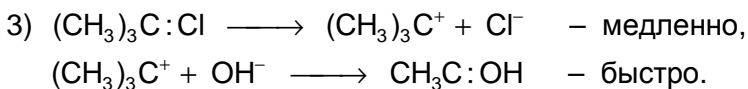
причем $A = 48$ кДж/моль для реакций замещения и $A = 42$ кДж/моль для реакций присоединения по двойной связи. Эти корреляционные уравнения получили название уравнений **Поляни–Семенова**. В эти формулы входит тепловой эффект реакции Q , взятый по модулю, т. е. $Q = |\Delta H|$. Если тепловой эффект Q достаточно велик, так что выполняется условие $0,25 Q > A$, то из первого корреляционного уравнения формально получим $E < 0$. Значение $E < 0$ является физически бессмысленным, и в этом случае надо просто принять $E = 0$.

Отметим, что реакции присоединения атомов и радикалов по двойной связи всегда экзотермичны. Поэтому обратные им реакции элиминирования атомов и радикалов эндотермичны.

Примеры гетеролитических реакций замещения:



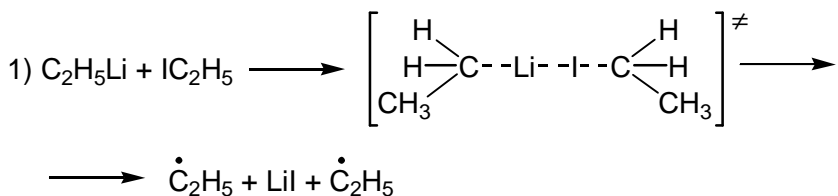
Реакции (1) и (2) – реакции нуклеофильного замещения S_N2 .



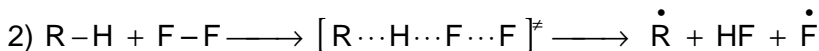
Это реакция нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}1$. Она идет в две стадии, каждая из которых протекает через двухцентровый реакционный центр.

5.2.5. Реакции с четырехцентровым линейным реакционным центром (образование свободных радикалов в реакциях между насыщенными молекулами и в реакциях диссоциации с элиминированием)

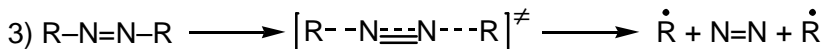
Примеры:



– реакция образования свободных радикалов;



– еще один пример образования свободных радикалов.

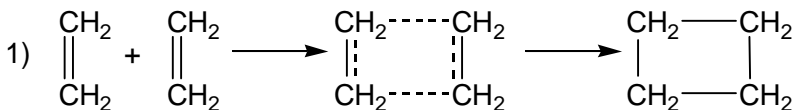


– вновь пример образования свободных радикалов.

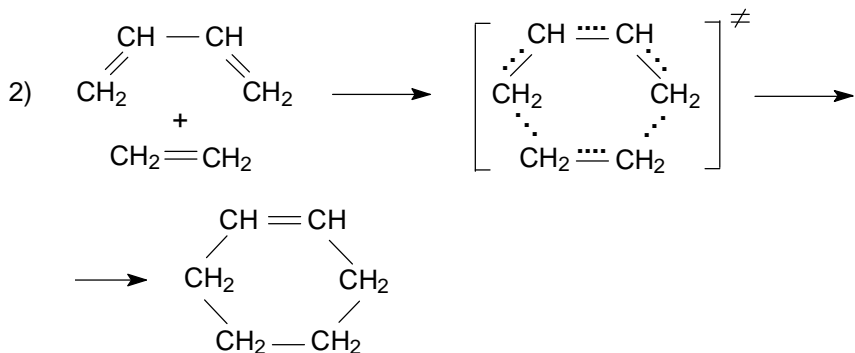
5.2.6. Реакции с циклическим реакционным центром. Сохранение орбитальной симметрии. Метод граничных орбиталей

Для реакций с циклическим реакционным центром действуют принципы **сохранения орбитальной симметрии** (принцип Вудворда–Хоффмана). Применение этого принципа рассматривалось в курсе «Строение вещества».

Примеры:



Эта реакция имеет очень большую энергию активации, так как она запрещена по симметрии. Как термическая реакция она практически неосуществима.



Эта реакция имеет сравнительно небольшую энергию активации, так как она разрешена по симметрии.

К аналогичному выводу о высокой энергии активации для первой реакции и низкой энергии активации для второй реакции можно прийти также на основании **метода граничных орбиталей**. Этот метод эквивалентен принципу сохранения орбитальной симметрии.

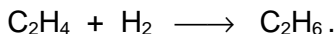
Идея метода граничных орбиталей состоит в следующем. При образовании новых химических связей следует учесть взаимодействие между высшей (по энергии) заполненной молекулярной орбиталью (ее обычно называют НОМО – сокращение от Highest Occupied Molecular Orbital) одного из реагентов и низшей незанятой молекулярной орбиталью (ее называют ЛУМО – сокращение английского термина Lowest Unoccupied Molecular Orbital) другого реагента.

Реакция будет разрешена по симметрии, если при сближении молекул обеспечивается положительное перекрывание

НОМО одной молекулы с LUMO другой молекулы, и запрещено по симметрии, если такое перекрывание не обеспечивается.

Примеры

1. Реакция прямого гидрирования этилена:



Для C_2H_4 и H_2 НОМО и LUMO имеют вид, представленный на рис. 5.1. Как видим, положительного **перекрывания** между НОМО и LUMO молекул C_2H_4 и H_2 **нет**. Следовательно, реакция **запрещена** по симметрии.

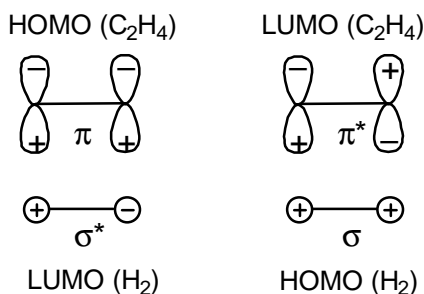


Рис. 5.1. НОМО и LUMO молекул водорода и этилена

2. Рассмотрим реакцию присоединения молекулярного водорода к атому Rh^I (рис. 5.2).

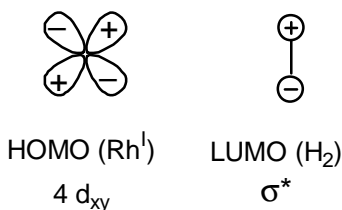
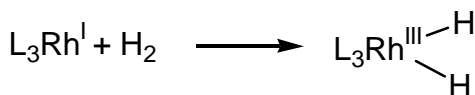
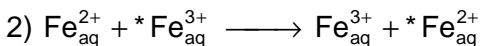
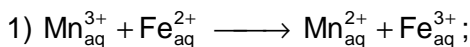


Рис. 5.2. НОМО атома родия и LUMO молекулы водорода

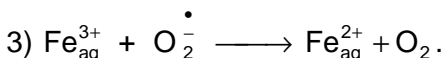
Как видим, **имеется положительное перекрывание** между НОМО орбиталью Rh^I и σ^* LUMO орбиталью H_2 . Следовательно, реакция **разрешена** по симметрии.

5.2.7. Реакция переноса электрона. Внешнесферный и внутрисферный механизмы

Примеры таких реакций:

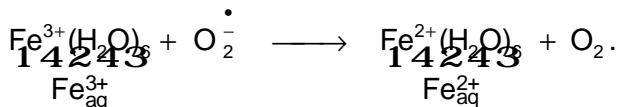


– реакция электронного обмена, ее можно изучать при помощи меченых атомов;



Различают два механизма реакции переноса электрона: **внешнесферный** и **внутрисферный**.

При **внешнесферном механизме** состав первой координационной сферы реагентов в ходе реакции не изменяется. Например:

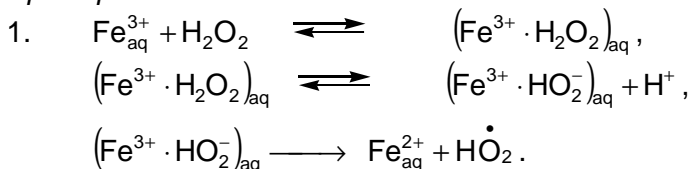


То, что данная реакция идет по внешнесферному механизму, следует из следующих данных. При 25 °С ее константа скорости равняется $4,6 \cdot 10^8$ л / моль · с. Это на много порядков выше константы скорости замещения молекулы воды в координационной сфере $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ на однозарядные ионы ($k = 9,4 \div 1,6 \cdot 10^5$ л / моль · с). Следовательно, замещение H_2O

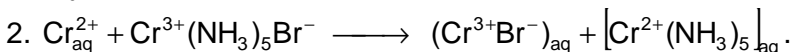
на анион $\text{O}_2^{\bullet -}$ не может быть стадией реакции переноса электрона, так как эта реакция замещения должна быть более медленна, чем перенос электрона.

При **внутрисферном механизме** реакции переноса электрона предшествует вхождение одного из реагентов в первую координационную сферу другого или потеря лиганда одним из реагентов с образованием биядерного комплекса, в котором два иона металла связаны одним лигандом.

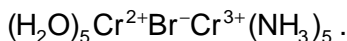
Примеры:



В этой последовательности реакций последняя стадия является внутрисферной реакцией переноса электрона.



Считается, что эта реакция идет через образование комплекса типа



В этом комплексе электрон переносится от иона хрома, находящегося в окружении лигандов H_2O , к иону хрома, находящемуся в окружении лигандов NH_3 . Одновременно с переносом электрона лиганд Br^- переносится от иона хрома, окруженного молекулами NH_3 , к иону хрома, окруженному молекулами H_2O .

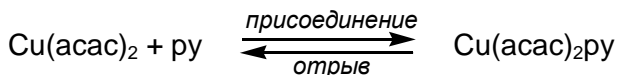
5.2.8. Элементарные реакции комплексов металлов

Типичными элементарными реакциями для этого класса соединений являются: присоединение, отрыв и замещение лиганда; перегруппировка лигандов; окислительное присоединение и восстановительное элиминирование; внедрение по связи металл-лиганд.

Рассмотрим примеры этих реакций.

А. Присоединение и отрыв лиганда

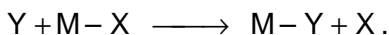
Пример



(acac – ацетилацетонат-ион, py – пиридин).

Б. Замещение лиганда

а) Нуклеофильное замещение S_N



Ассоциативный механизм S_N2



Пример (рис. 5.3)

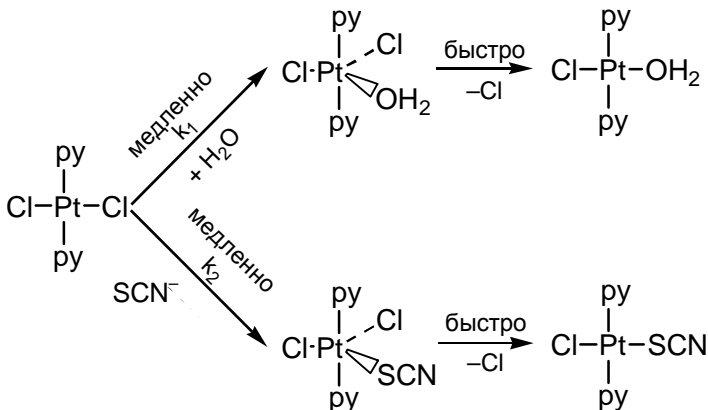


Рис. 5.3. Реакции нуклеофильного замещения по ассоциативному механизму

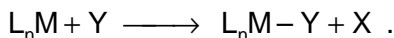
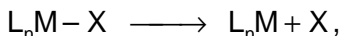
Реакции идут в водном растворе. Кинетика реакций описывается выражением

$$W = k \cdot C_{\text{Ptру}_2\text{Cl}_2} ,$$

где

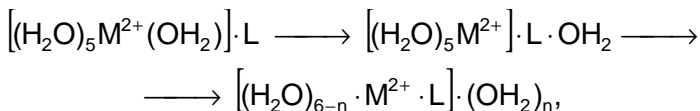
$$k = k_1 + k_2 C_{\text{SCN}^-} .$$

Диссоциативный механизм S_N1



Примеры

Реакции во внешнесферных комплексах Ni^{2+} и Co^{2+} :



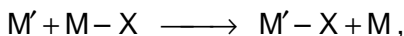
где $n = 1$ или 2 в зависимости от природы лиганда L (монодентатный или бидентатный).

Скорость реакции равняется

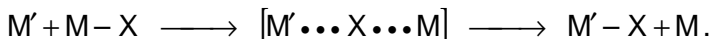
$$W = k \cdot C_{\text{M}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6}$$

и не зависит от C_L . Значения k почти не зависят от природы L и все равняются $k \approx 10^4 \text{ c}^{-1}$ для $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ и $k \approx 10^6 \text{ c}^{-1}$ для $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}$. Использовались лиганды $L = \text{H}_2\text{O}$, имидазол, глицин, диглицин, SO_4^{2-} , $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$, SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HC_2O_4^- , триглицин. Независимость k от природы L объясняется тем, что лимитирующей стадией реакции является отрыв молекулы H_2O от иона M^{2+} .

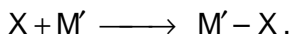
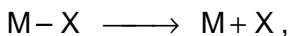
б) Электрофильное замещение S_E



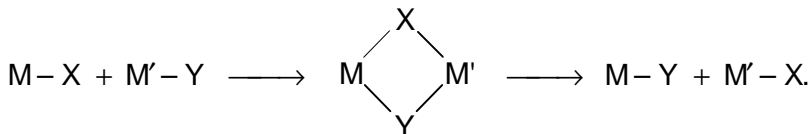
Ассоциативный механизм S_E2



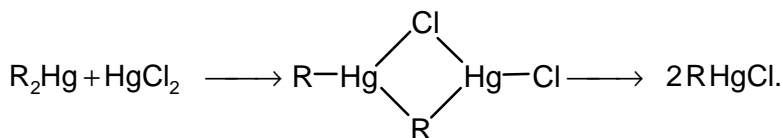
Диссоциативный механизм S_E1



Четырехцентровый механизм



Пример



В. Перегруппировка лигандов

Пример

Перегруппировка Берри (рис. 5.4).

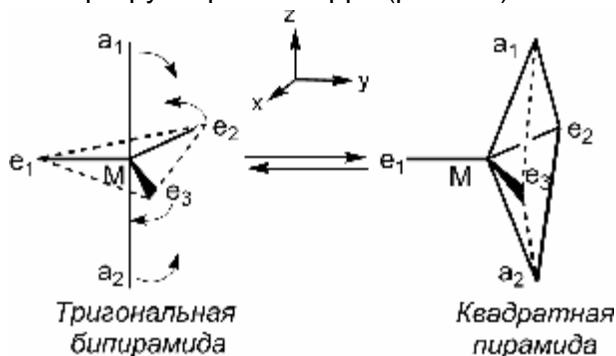
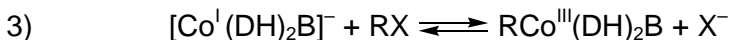
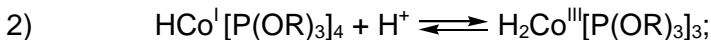
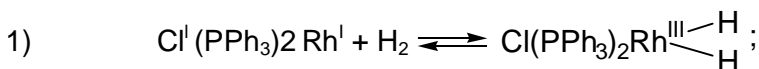


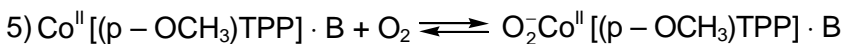
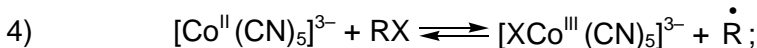
Рис. 5.4. Перегруппировка Берри

Г. Окислительное присоединение и восстановительное элиминирование

Примеры:



(здесь DH – анион диметилглиоксима, B – основание, RX – галогидный алкил);



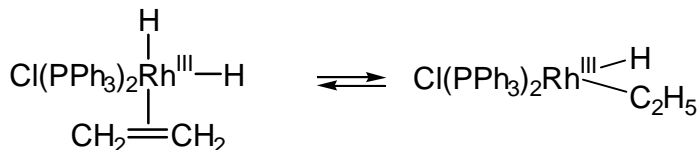
(здесь (p-OCH₃)TPP – тетра(p-метоксифенил)порфирина).

Во всех этих примерах прямая реакция – это реакция окислительного присоединения, а обратная реакция – это реакция восстановительного элиминирования.

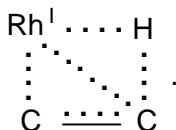
Д. Внедрение по связи металл–лиганд

Примеры:

1. Внедрение по связи М–Н:

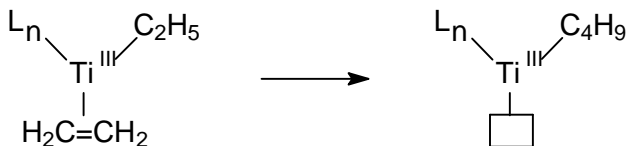


Формально эту реакцию (судя по ее конечному результату) можно назвать реакцией внедрения этилена по связи $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{H}$. На самом деле, это перегруппировка в циклическом четырехцентровом реакционном центре

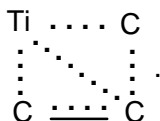


Эта перегруппировка – ключевая стадия реакций гидрирования олефинов и одна из ключевых стадий полимеризации олефинов (стадия зарождения полимерной цепи).

2. Внедрение по связи М–С:

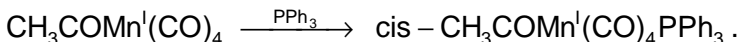
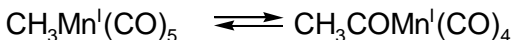


Формально эту реакцию (судя по ее конечному результату) можно назвать реакцией внедрения этилена по связи $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{C}_2\text{H}_5$. На самом деле, это перегруппировка в циклическом четырехцентровом реакционном центре

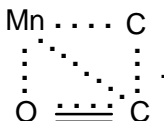


Эта перегруппировка – одна из ключевых стадий реакции полимеризации олефинов (стадия роста полимерной цепи).

3. Внедрение CO по связи металл–лиганд:



Формально эту реакцию (судя по ее конечному результату) можно назвать реакцией внедрения CO по связи $\text{Mn}^{\text{I}}-\text{CH}_3$. На самом деле это сложная перегруппировка в циклическом четырехцентровом реакционном центре



Эта перегруппировка – одна из ключевых стадий реакции карбонилирования и гидроформилирования олефинов.

§ 5.3. Особенности кинетики реакций в конденсированных средах: влияние диффузии на реакцию. Клеточный эффект

Главным отличием конденсированной среды (жидкости или твердого тела) от газовой является малая скорость диффузии реагентов друг к другу и образовавшихся продуктов друг от друга. По порядку величины коэффициенты диффузии при 20 °С в газе, жидкости и твердом теле равны соответственно

$$\begin{aligned} D^{\text{газ}} &\approx 1 \text{ см}^2/\text{с}, \\ D^{\text{жидкость}} &\approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}, \\ D^{\text{твердое тело}} &\approx 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}. \end{aligned}$$

Отметим, что для твердых тел возможен сильный (на много порядков) разброс значений коэффициента диффузии вокруг указанного выше характерного значения $10^{-15} \text{ см}^2 / \text{с}$ (особенно в сторону меньших значений) вследствие различия в энергиях активации диффузии для твердых тел разной природы.

Для того чтобы между частицами А и В произошла реакция, они должны подойти друг к другу на критическое расстояние или, как принято говорить, попасть в одну «клетку». Молекулы среды затрудняют как попадание молекул А и В в одну клетку, так и их выход из клетки. Попадание двух молекул в одну клетку обеспечивается их диффузией.

Влияние диффузии на реакцию

Влияние диффузии на скорость бимолекулярной химической реакции рассмотрено в разд. 2.3.1. Как было показано в этом разделе, скорость бимолекулярной реакции в присутствии диффузии может быть представлена в виде

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_A \cdot C_B, \quad (5.1)$$

где эффективная константа скорости $k_{\text{эф}}$ следующим образом выражается через константу скорости k_2 собственно реакции и константу скорости диффузии k_D :

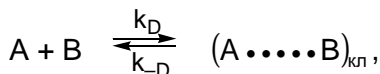
$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 \cdot k_D}{k_2 + k_D} \quad (5.2)$$

или

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_D}. \quad (5.3)$$

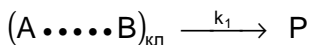
Соотношения типа (5.1)–(5.3) между наблюдаемой скоростью химической реакции и скоростями диффузии и собственно реакции можно получить, если представить реакцию в виде двух стадий.

Стадия 1. Попадание реагентов А и В в одну клетку:



где $(A \dots B)_{\text{кп}}$ – пара частиц, попавших в одну клетку, k_D и k_{-D} – константы скорости, характеризующие скорость диффузии частиц A и B в прямом и обратном направлении (т. е. в направлениях, приводящих к попаданию частиц в одну клетку и выходу из клетки).

Стадия 2. Мономолекулярная химическая реакция в клетке:



с константой скорости k_1 .

Рассматривая $(A \dots B)_{\text{кп}}$ как короткоживущее образование и применяя метод стационарных концентраций, получаем

$$\frac{dC_{(A \dots B)_{\text{кп}}}}{dt} = k_D C_A C_B - k_{-D} C_{(A \dots B)_{\text{кп}}} - k_1 C_{(A \dots B)_{\text{кп}}} = 0 ,$$

↓

$$C_{(A \dots B)_{\text{кп}}} = \frac{k_D}{k_{-D} + k_1} C_A C_B ,$$

↓

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot C_{(A \dots B)_{\text{кп}}} ,$$

↓

$$W = \frac{k_1 k_D}{k_1 + k_{-D}} \cdot C_A \cdot C_B ,$$

↓

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_A \cdot C_B , \quad (5.4)$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_D}{k_1 + k_{-D}} . \quad (5.5)$$

Как видим, мы получили для скорости W выражение (5.4), совпадающее по форме с выражением (5.1). Однако на первый взгляд выражение (5.5) для $k_{\text{эф}}$ отличается от выражения

(5.2). Но в действительности это не так: выражение (5.5) идентично выражению (5.2).

Докажем это утверждение. Для этого найдем константу равновесия первой стадии нашей реакции, т. е. есть образования пары $(A \dots B)_{\text{клет}}$:

$$K_D = \frac{k_D}{k_{-D}} = \frac{\tilde{C}_{(A \dots B)_{\text{клет}}}}{\tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B} = \frac{V^* \cdot \tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B}{\tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B} = V^*. \quad (5.6)$$

В последней формуле V^* – эффективный объем клетки. При выводе этой формулы мы учли, что $\tilde{C}_{(A \dots B)_{\text{клет}}} \ll \tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B$.

В этом случае $V^* \cdot \tilde{C}_A$ – это доля единицы объема, занимаемая клетками, где уже расположены частицы А, $P_{A+B} = V^* \cdot \tilde{C}_A$ – вероятность найти заданную частицу В в одной из клеток вокруг А, $P_{A+B} \cdot \tilde{C}_B = V^* \cdot \tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_B$ – число в единице объема частиц В, попавших в клетки, где уже расположены частицы А, т. е. число клеток $(A \dots B)_{\text{клет}}$ в единице объема.

Теперь умножим числитель и знаменатель в правой части формулы (5.5) на $K_D = V^* = \frac{k_D}{k_{-D}}$. Получаем

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_D K_D}{k_1 K_D + k_{-D} K_D} = \frac{(k_1 K_D) \cdot k_D}{k_1 K_D + k_D} = \frac{k_1 V^* \cdot k_D}{k_1 V^* + k_D} = \frac{k_2 k_D}{k_2 + k_D},$$

т. е. действительно получили для $k_{\text{эф}}$ то же самое значение, что задается формулой (5.2). При выводе последнего соотношения мы учли, что в соответствии с данными пункта «б» разд. 2.1.1 бимолекулярная константа скорости k_2 связана с мономолекулярной константой скорости k_1 реакции в клетке и эффективным реакционным объемом (т. е. объемом клетки) V^* соотношением $k_2 = k_1 \cdot V^*$.

Таким образом, подход, основанный на использовании модели клетки, эквивалентен подходу, основанному на использовании уравнения диффузии.

В рамках модели клетки можно получить следующие простые выражения для констант скорости k_D и k_{-D} в твердых телах и жидкостях. Следуя теории Френкеля, будем рассматривать жидкость как квазикристаллическую структуру, где нарушен лишь дальний порядок в расположении молекул, но сохраняется ближний порядок в их расположении. Тогда так называемое «среднее время оседлой жизни молекулы» (т. е. среднее время ее жизни в клетке) как для твердого тела, так и для жидкости можно представить в виде

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\Delta A^\ddagger / RT},$$

где $\frac{1}{\tau_0} = \nu_0$ – частота колебаний молекулы А в клетке, ΔA^\ddagger – свободная энергия активации, необходимая для выхода молекулы из клетки. Обычно $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с, а ΔA^\ddagger в случае жидкости близка к теплоте ее испарения, т. е. по порядку величины

$\Delta A^\ddagger \approx 1 \div 10$ ккал / моль $\approx 4-40$ кДж / моль. Для твердых тел ΔA^\ddagger может быть значительно больше этой величины.

Очевидно, что константа скорости выхода молекулы А из клетки по порядку величины равняется

$$k_{-D} \approx \frac{1}{\tau_A} \approx \nu_0 \cdot e^{-\Delta A^\ddagger / RT},$$

а константа скорости для процесса попадания молекул А и В в одну клетку $(A \cdot B)_{\text{кл}}$ –

$$k_D = K_D \cdot k_{-D} = (\nu_0 \cdot V^*) \cdot e^{-\Delta A^\ddagger / RT}.$$

Выведем соотношение, связывающее коэффициент диффузии D с константой скорости k_{-D} . Для этого воспользуемся уравнением Эйнштейна–Смолуховского

$$\overline{X^2} = 6 \cdot D \cdot t,$$

где \bar{X} – среднее расстояние, на которое сместится за время t частица с коэффициентом диффузии D .

Подставив в эту формулу в качестве \bar{X} характеристическую длину диффузионного прыжка λ , равную по порядку величины диаметру молекул жидкости $\bar{X} \approx \lambda$, и в качестве времени t – время $\tau = \frac{1}{k_{-D}}$, получим

$$\lambda^2 = 6 D / k_{-D},$$

⇓

$$k_{-D} = \frac{6 D}{\lambda^2}.$$

Подставив в эту формулу типичные значения $\lambda \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см и $D \approx 2 \cdot 10^{-5}$ см² / с (диффузия в жидкости), получим

$$k_{-D} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{(3 \cdot 10^{-8})^2} \text{ с}^{-1} \approx \frac{10^{-4}}{10^{-15}} \text{ с}^{-1} \approx 10^{11} \text{ с}^{-1},$$

откуда

$$\tau \approx \frac{1}{k_{-D}} \approx 10^{-11} \text{ с}^{-1}.$$

Это время примерно на два порядка превосходит время жизни пары столкнувшихся молекул в газе.

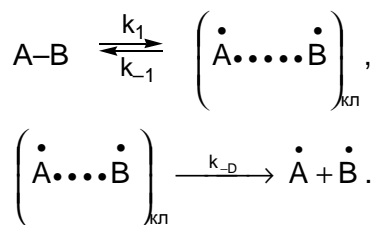
Таким образом, столкнувшиеся молекулы находятся рядом друг с другом в жидкости или твердом теле значительно дольше, чем в газе. Следовательно, мы действительно можем говорить о существовании в конденсированных средах своеобразного **эффекта клетки**, которую создают для реагирующих молекул молекулы среды.

Клеточный эффект

Значение клеточного эффекта проявляется наиболее ярко, если в ходе реакции образуются две реакционноспособные частицы, например два свободных радикала. Эти частицы ос-

таются в клетке до тех пор, пока либо не прорекомбинируют друг с другом, либо не продиффундируют из клетки на достаточно большое расстояние (порядка нескольких молекулярных диаметров).

Рассмотрим реакцию образования атомов или свободных радикалов при распаде молекулы А–В в жидкости или твердом теле. Эту реакцию можно представить в виде



Здесь $\left(\overset{\cdot}{\text{A}} \dots \overset{\cdot}{\text{B}} \right)_{\text{кп}}$ – атомы или радикалы в клетке, а $\overset{\cdot}{\text{A}}$ и $\overset{\cdot}{\text{B}}$ – атомы или радикалы, вышедшие из клетки. Считая $\left(\overset{\cdot}{\text{A}} \dots \overset{\cdot}{\text{B}} \right)_{\text{кп}}$ короткоживущим промежуточным соединением, применим метод стационарных концентраций:

$$\frac{dC_{\left(\overset{\cdot}{\text{A}} \dots \overset{\cdot}{\text{B}} \right)_{\text{кп}}}}{dt} = k_1 C_{\text{A-B}} - (k_{-1} + k_{-D}) C_{\left(\overset{\cdot}{\text{A}} \dots \overset{\cdot}{\text{B}} \right)_{\text{кп}}} = 0,$$

откуда

$$\begin{aligned}
 C_{\left(\overset{\cdot}{\text{A}} \dots \overset{\cdot}{\text{B}} \right)_{\text{кп}}} &= \frac{k_1 C_{\text{A-B}}}{k_{-1} + k_{-D}}, \\
 W = \frac{dC_{\text{A-B}}}{dt} &= k_{-D} \cdot C_{\left(\overset{\cdot}{\text{A}} \dots \overset{\cdot}{\text{B}} \right)_{\text{кп}}} = \frac{k_1 k_{-D}}{k_{-1} + k_{-D}} \cdot C_{\text{A-B}}.
 \end{aligned}$$

Если $k_{-1} \ll k_{-D}$, т. е. рекомбинация в клетке маловероятна, то

$$W = k_1 \cdot C_{A-B},$$

и клеточный эффект отсутствует.

Если же $k_{-1} \gg k_{-D}$, т. е. вероятность рекомбинации в клетке велика, то

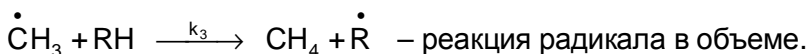
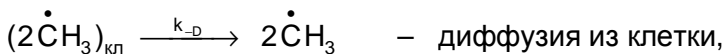
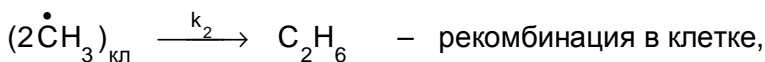
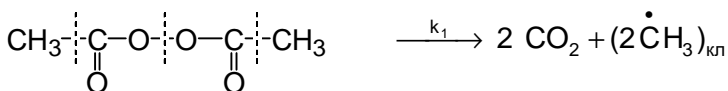
$$W = \frac{k_1}{k_{-1}} k_{-D} \cdot C_{A-B} = k_{-D} K_1 \cdot C_{A-B},$$

где $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ – константа равновесия пары частиц в клетке

$(A \dots B)_{\text{кп}}$ с исходной молекулой A–B. В этом случае наблюдаемая скорость диссоциации молекулы A–B на атомы или свободные радикалы \dot{A} и \dot{B} определяется скоростью диффузии радикалов из клетки, несмотря на то что скорость собственно реакции диссоциации (константа скорости k_1) много меньше скорости диффузии из клетки (константа скорости k_{-D}):

$$k_1 \ll k_{-D} \ll k_{-1}.$$

Классическим примером реакции с ярко выраженным клеточным эффектом является термический распад перекиси ацетила в растворе:



Отсюда видно, что образовавшиеся в клетке два радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ или рекомбинируют прямо в клетке с образованием этана, или выходят из клетки и, реагируя с растворителем RH , дают молекулу метана. При этом для рекомбинации метильных радикалов в клетке $E_2 = 0$ и $k_2 = k_{20} \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, в то время как $k_{-D} \approx 10^{+11} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, выполняется условие $k_{-D} \ll k_2$ и клеточный эффект является существенным.

Соотношение между этаном и метаном в продуктах реакции является мерой соотношения скоростей реакций рекомбинации в клетке и выхода из клетки. Интересно, что введение в раствор ингибитора, реагирующего с радикалом $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, вышедшим из клетки, более быстро, чем RH , приводит к уменьшению выхода C_2H_6 , но не влияет на выход C_2H_4 . Это доказывает, что C_2H_6 действительно образуется преимущественно в результате рекомбинации радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ в клетке (где молекулы ингибитора отсутствуют), а не в результате рекомбинации радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, покинувших клетку.

§ 5.4. Влияние среды на элементарные реакции. Первичный и вторичный солевые эффекты. Роль диэлектрической постоянной

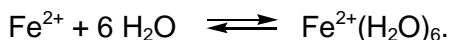
Кинетика реакций в жидкой фазе может существенно зависеть от взаимодействия участвующих в них частиц со средой. Взаимодействие со средой называют **сольватацией**.

А. Специфическая и неспецифическая сольватация

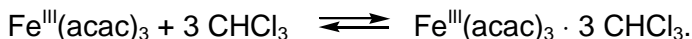
Различают два вида сольватации: **специфическую** сольватацию и **неспецифическую** сольватацию.

Специфическая сольватация состоит в образовании комплексов дискретного состава между частицами – участниками реакции и молекулами среды. Примером специфической

сольватации является образование внутрисферных аквакомплексов в растворах **ионов металлов**:



Еще одним примером специфической сольватации является образование внешнесферных комплексов между **электро-нейтральными внутрисферными комплексами металлов** и молекулами органических растворителей:



В комплексе $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{асас})_3 \cdot 3 \text{CHCl}_3$ три молекулы хлороформа присоединяются к комплексу железа за счет слабых водородных связей, образованных между атомами кислорода ацетилацетонатных (асас) лигандов и атомами водорода молекул хлороформа.

Неспецифическая сольватация состоит во взаимодействии частиц – участников реакции со средой как с континуумом. Типичным примером неспецифической сольватации является сольватация за счет электростатического взаимодействия.

Б. Учет влияния среды в рамках теории переходного состояния

Количественный учет влияния среды на скорости реакций в жидкостях основан на теории переходного состояния. Согласно этой теории, константа скорости следующим образом выражается через свободную энергию активации ΔA^\ddagger :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A^\ddagger / RT}.$$

Величина ΔA^\ddagger есть разность свободных энергий активированного комплекса A^\ddagger и исходных веществ $A_{\text{исх}}$:

$$\Delta A^\ddagger = A^\ddagger - A_{\text{исх}}.$$

Сольватация может повлиять на скорость реакции путем изменения как A^\ddagger , так и $A_{\text{исх}}$.

Возможные изменения профиля свободной энергии реакции вследствие сольватации качественно изображены на рис. 5.5, а, б, где использованы следующие обозначения:

ΔA^\ddagger – свободная энергия активации реакции в жидкости;

ΔA^\ddagger_0 – свободная энергия активации реакции в газовой фазе;

$\Delta A_s^{\text{исх}}$ – изменение свободной энергии реагентов вследствие сольватации;

ΔA_s^\ddagger – изменение свободной энергии активированного комплекса вследствие сольватации.

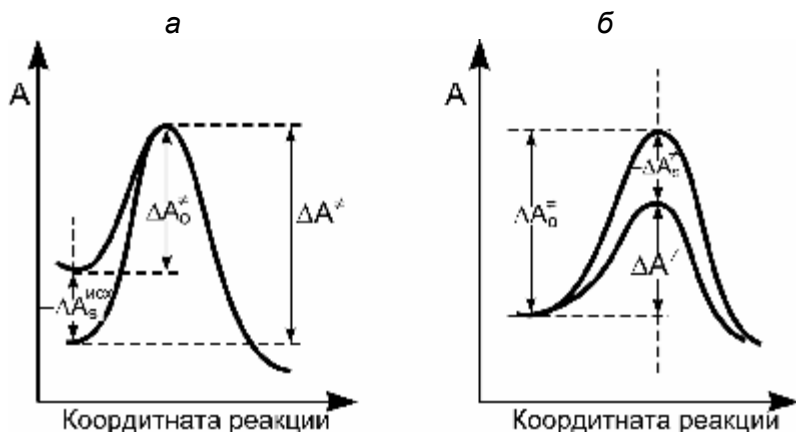


Рис. 5.5. Качественное изображение возможного изменения профиля свободной энергии реакции вследствие сольватации исходных веществ (а) и активированного комплекса (б)

Рис. 5.5, а соответствует преимущественной сольватации исходных веществ, рис. 5.5, б – преимущественной сольватации активированного комплекса. Из этих рисунков ясно, что при переходе от газовой фазы к жидкости константа скорости реакции будет увеличиваться, если свободная энергия сольватации активированного комплекса будет больше свободной

энергии сольватации исходных веществ, и уменьшаться при обратном соотношении между свободными энергиями.

В. Первичный и вторичный солевые эффекты

Из курса термодинамики известно, что изменение свободной энергии за счет сольватации i -й частицы при переходе от газа к жидкости можно учесть, используя коэффициент активности f_i :

$$\Delta A_S(i) = RT \cdot \ln f_i. \quad (5.7)$$

Обозначим величину ΔA^\ddagger для реакции в газе через ΔA_o^\ddagger . Тогда для реакции между частицами А и В в жидкости

$$\begin{aligned} \Delta A^\ddagger &= \Delta A_o^\ddagger + \Delta A_S^\ddagger - \Delta A_S^{\text{исх}} = \\ &= \Delta A_o^\ddagger + RT \cdot \ln f^\ddagger - RT \cdot \ln f_A - RT \cdot \ln f_B. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Выражения для констант скорости реакции между А и В в газе (константа k_o) и жидкости (константа k) имеют вид

$$k_o = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A_o^\ddagger / RT}; \quad (5.9)$$

$$k = \kappa \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A^\ddagger / RT}. \quad (5.10)$$

Подставляя в формулу (5.10) выражение (5.8) для ΔA^\ddagger , получаем

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln \left(\kappa \frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta A_o^\ddagger}{RT} + \ln \frac{f_A \cdot f_B}{f^\ddagger}, \\ &\quad \ln k_o \\ &\quad \Downarrow \\ \ln k &= \ln k_o + \ln \frac{f_A \cdot f_B}{f^\ddagger}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Формулу (5.11) называют уравнением Бренстеда–Бьеррума. При выводе этой формулы за стандартное исходное состояние мы приняли состояние в газовой фазе. Однако вывод, а значит, и сама формула не изменятся, если за стандартное

выбрать какое-либо другое состояние (например, состояние, соответствующее бесконечно разбавленному раствору). В этом случае для расчета коэффициентов активности в достаточно разбавленных растворах можно воспользоваться теорией сильных электролитов Дебая–Хюккеля:

$$\ln f_i = -Z_i^2 A \sqrt{I}, \quad (5.12)$$

где Z_i – заряд иона в единицах заряда электрона;

$I = \frac{1}{2} \sum_j C_j \cdot Z_j^2$ – ионная сила; C_j – концентрация иона j -го типа;

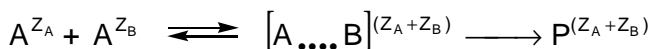
Z_j – его заряд, A – коэффициент, равный

$$A = \frac{e^3}{\varepsilon \cdot k_B T} \sqrt{\frac{2 \pi \cdot N_A}{1000 \varepsilon \cdot k_B T}}, \quad (5.13)$$

где e – заряд электрона; N_A – число Авогадро; ε – диэлектрическая постоянная среды. Для воды при 25 °C

$$A = 0,51 \cdot 2,3. \quad (5.14)$$

Применим формулы (5.11), (5.12) и (5.14) для описания реакции между двумя ионами A^{Z_A} и A^{Z_B} с зарядами Z_A и Z_B :



(в этом уравнении реакции $[A \dots B]^{(Z_A+Z_B)}$ – активированный комплекс, $P^{(Z_A+Z_B)}$ – продукт реакции). Получим

$$\ln k = \ln k_o + A \sqrt{I} \left[(Z_A + Z_B)^2 - Z_A^2 - Z_B^2 \right],$$

↓

$$\ln k = \ln k_o + 2 Z_A Z_B \cdot A \cdot \sqrt{I}. \quad (5.15)$$

Для воды при 25 °C с учетом численного значения (5.14) формула (5.15) принимает вид

$$\lg k = \lg k_o + 1,02 \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{I}. \quad (5.16)$$

Из уравнения (5.16) видно, что k экспоненциально зависит от корня квадратного от ионной силы раствора. При этом k

растет при увеличении \sqrt{I} для реакций между одноименно заряженными ионами и уменьшается для реакций между разноименно заряженными ионами.

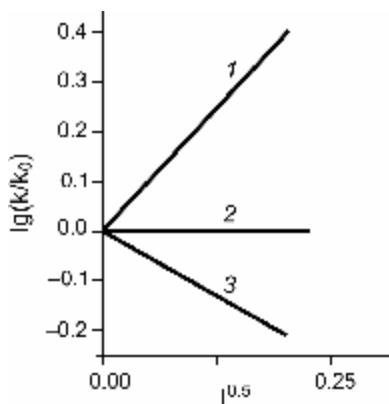


Рис. 5.6. Зависимости $\lg k/k_0$ от \sqrt{I} для реакций гидратированного электрона:

- 1) $e_{\text{aq}}^- + \text{KFe}(\text{CN})_6^{2-} \longrightarrow \text{KFe}(\text{CN})_6^{3-}$;
- 2) $e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^{\cdot -}$;
- 3) $e_{\text{aq}}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \dot{\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$

В качестве примера на рис. 5.6 представлен качественный вид зависимостей $\lg k/k_0$ от \sqrt{I} для реакций гидратированного электрона с ионами $\text{KFe}(\text{CN})_6^{2-}$ (прямая 1), молекулами O_2 и H_2O_2 (прямая 2) и ионами H_3O^+ (прямая 3).

Этими данными, в частности, доказано, что реагирующая частица имеет заряд $Z_A = -1$. Это явилось одним из доказательств реальности существования гидратированного

электрона как химической частицы.

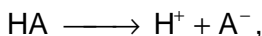
Зависимость скорости реакции между ионами

$$W = k_0 \cdot 10^{1,02 \cdot Z_A \cdot Z_B \sqrt{I}} \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.17)$$

от концентрации в растворе посторонней соли, меняющей ионную силу, называют **первичным** солевым эффектом. Эта зависимость прямо следует из выражения $W = k \cdot C_A \cdot C_B$ для W и выражения (5.16) для k .

Вторичным солевым эффектом называют влияние ионной силы на скорость реакции, оказываемое не непосредственно, а через сдвиг равновесия, изменяющий концентрацию одного из реагентов.

Например, при диссоциации слабого электролита



такого как уксусная кислота CH_3COOH , константа равновесия диссоциации имеет вид

$$K = \frac{C_{\text{A}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} \cdot f_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{H}^+} \approx \frac{C_{\text{A}^-}^2}{a_{\text{HA}}} \cdot f_{\text{A}^-} \cdot f_{\text{H}^+}.$$

Выражая коэффициенты активности f_{A^-} и f_{H^+} через формулу (5.12), получаем, что

$$C_{\text{A}^-} \approx 10^{0,5\sqrt{I}} \cdot \sqrt{K \cdot a_{\text{HA}}}.$$

При добавлении посторонней соли C_{A^-} будет расти пропорционально $10^{0,5\sqrt{I}}$. При этом будет расти скорость реакции и с участием частицы A^- .

Г. Роль диэлектрической постоянной

В тех случаях, когда ионная сила раствора близка к нулю, главным фактором, влияющим на коэффициенты активности реагентов и активированного комплекса, становится диэлектрическая постоянная среды ϵ .

Если рассматривать реагирующую частицу, например А, как шар радиуса r_A , имеющий заряд Z_A , то электростатическая энергия этого шара в среде с диэлектрической постоянной ϵ равняется

$$U_\epsilon = \frac{Z_A^2 \cdot e^2}{2 \epsilon \cdot r_A}.$$

Чтобы перенести этот шар из вакуума с $\epsilon = 1$ в среду, надо совершить работу

$$\Delta A = U_\epsilon - U_{\epsilon=1} = \frac{Z_A^2 \cdot e^2}{2 r_A} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right).$$

Отсюда получаем выражение для коэффициента активности частицы в растворе:

$$\ln f_A = \frac{\Delta A}{RT} = \frac{Z_A^2 \cdot e^2}{2 r_A k_B T} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right).$$

В последней формуле в знаменателе правой части стоит константа Больцмана k_B , а не газовая постоянная R , так как величина ΔA рассчитана нами для переноса одной молекулы, а не одного моля. Если мы найдем аналогичным способом величины $\ln f_B$ и $\ln f^\ddagger$, то получим, что для реакции



логарифм константы скорости равняется

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln k_o + \ln \frac{f_A f_B}{f^\ddagger} = \\ &= \ln k_o + \frac{e^2}{2K_B T} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \cdot \left[\frac{Z_A^2}{r_A} + \frac{Z_B^2}{r_B} - \frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_\ddagger} \right] \end{aligned}$$

В последнем выражении k_o – константа скорости в среде с $\varepsilon = 1$, r_\ddagger – радиус активированного комплекса.

Для оценки положим $r_\ddagger \approx r_A \approx r_B = r$. Тогда получим, что

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln k_o + \frac{e^2}{2K_B T} \cdot \frac{2Z_A Z_B}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) = \\ &= \ln k_o + \frac{e^2}{K_B T} \cdot \frac{Z_A Z_B}{r} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Таким образом, в зависимости от относительного знака зарядов реагирующих частиц константа скорости может как увеличиваться, так и уменьшаться с ростом ε . При этом для одноименно заряженных частиц k растет, а для разноименно заряженных падает с ростом ε . Аналогичные, но более слабые эффекты наблюдаются для электронейтральных частиц, обладающих электрическим дипольным моментом.

Лекции
по химической кинетике
Ч. 2

Подписано в печать			Формат 60x84/16
Печать офсетная.			Уч.-изд.л.
Тираж	экз.	Заказ №	Цена р.

Редакционно-издательский отдел Новосибирского университета; участок оперативной полиграфии НГУ; 630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.

Компьютерная верстка
Н. А. Чистякова